

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Shinya NAGANO et al. Conf.:  
Appl. No.: NEW Group: UNASSIGNED  
Filed: March 24, 2004 Examiner: UNASSIGNED  
For: DIELECTRIC FILMS AND MATERIALS THEREFOR

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

March 24, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2003/086165	March 26, 2003
JAPAN	2003/325519	September 18, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By  #33881

Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/jmb  
3273-0189PUS1

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

Docket No.: 3273-0189PHS1  
Appl. No.: NEW  
Filed: March 24, 2004  
Inventor: Shinya NAGANO  
etal.  
Birch, Stewart, Kolash  
& Birch, LLP  
703) 205-8000

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 6 日  
Date of Application:

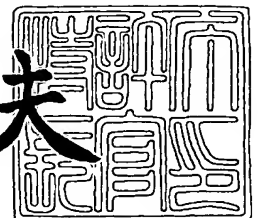
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 8 6 1 6 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 6 1 6 5 ]

出      願      人                      ダイセル化学工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 5 9 0 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P03DC015

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D177/00

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市勝原区朝日谷 1 6 7 - 1 4

    【氏名】 長野 慎哉

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 6 1 0 - 1 1 - 2

    【氏名】 橋本 治一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区下野田 2 - 2 6 9 - 4 0 5

    【氏名】 堤 聖晴

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市勝原区宮田 8 - 1 - 4 0 1

    【氏名】 船木 克典

【特許出願人】

    【識別番号】 000002901

    【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

    【代表者】 小川 大介

【代理人】

    【識別番号】 100101362

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 後藤 幸久

    【電話番号】 06-6242-0320

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 053718

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800456

【プルーフの要否】 要

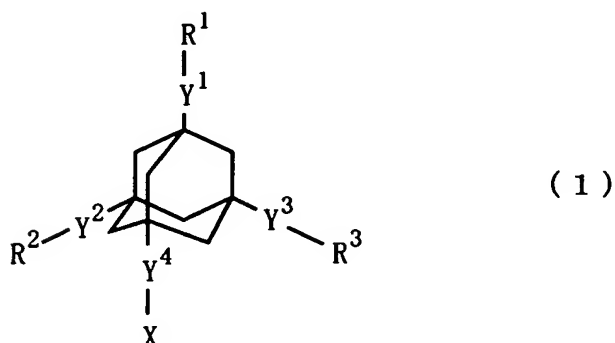
【書類名】 明細書

【発明の名称】 絶縁膜形成材料及び絶縁膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶媒に、下記式 (1)

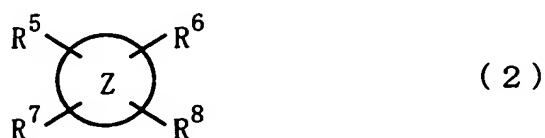
【化 1】



(式中、Xは水素原子、炭化水素基、又はR<sup>4</sup>を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はハロゲン化カルボニル基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す。但し、Xが水素原子又は炭化水素基である場合には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基を示し、XがR<sup>4</sup>である場合には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基を示す)

で表されるアダマンタンポリカルボン酸誘導体と、下記式 (2)

【化 2】

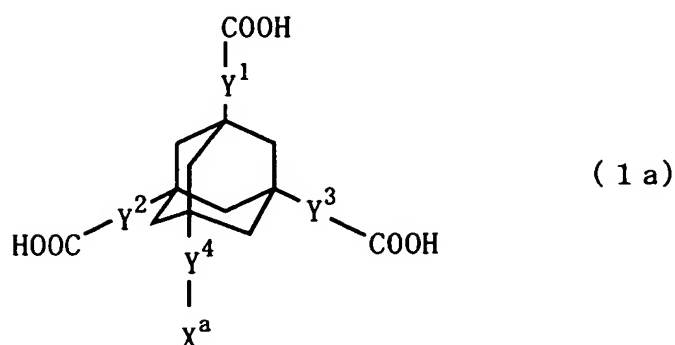


(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は環Zに結合している置換基であって、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基を示し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護さ

れていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよい水酸基、又は保護基で保護されていてもよいメルカプト基を示す。但し、 $R^5$ 、 $R^6$ が共にアミノ基である場合には、 $R^7$ 、 $R^8$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたアミノ基、保護基で保護された水酸基、又は保護基で保護されたメルカプト基を示す)  
で表される芳香族ポリアミン誘導体とを溶解して得られる重合性組成物からなる絶縁膜形成材料。

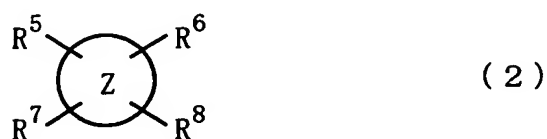
【請求項 2】 有機溶媒に、下記式 (1 a)

【化 3】



(式中、 $X^a$ は水素原子、カルボキシル基、又は炭化水素基を示し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ は、同一又は異なって、単結合又は 2 価の芳香族環式基を示す)  
で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式 (2)

【化 4】

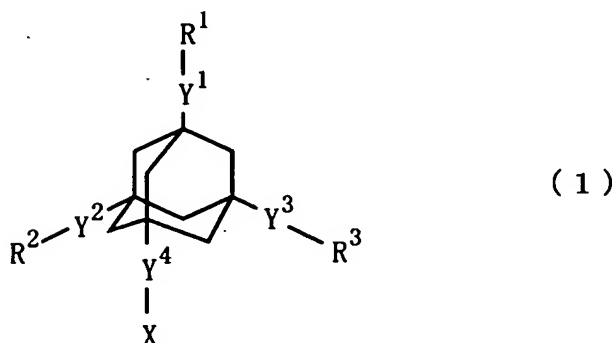


(式中、環 Z は単環または多環の芳香環を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は環 Z に結合している置換基であって、 $R^5$ 、 $R^6$ は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基を示し、 $R^7$ 、 $R^8$ は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよい水酸基、又は保護基で保護されていてもよいメルカプト基を示す。但し、 $R^5$ 、 $R^6$ がいずれもアミノ基である場合には、 $R^7$ 、 $R^8$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたアミノ

基、保護基で保護された水酸基、又は保護基で保護されたメルカプト基を示す)  
で表される芳香族ポリアミン誘導体とを溶解して得られる重合性組成物からなる  
絶縁膜形成材料。

【請求項 3】 有機溶媒に、下記式 (1)

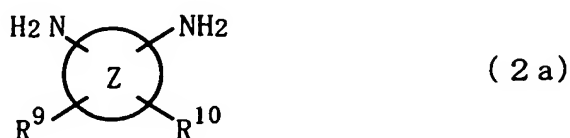
【化 5】



(式中、Xは水素原子、炭化水素基、又はR<sup>4</sup>を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はハロゲン化カルボニル基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す。但し、Xが水素原子又は炭化水素基である場合には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基を示し、XがR<sup>4</sup>である場合には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基を示す)

で表されるアダマンタンポリカルボン酸誘導体と、下記式 (2 a)

【化 6】

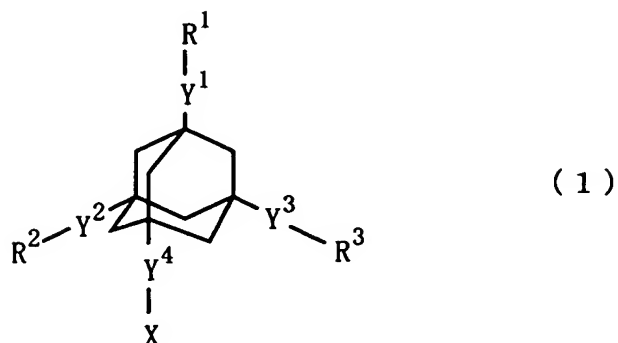


(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、アミノ基、水酸基、又はメルカプト基を示す)

で表される芳香族ポリアミンとを溶解して得られる重合性組成物からなる絶縁膜形成材料。

【請求項 4】 下記式 (1)

【化 7】



(式中、Xは水素原子、炭化水素基、又はR<sup>4</sup>を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はハロゲン化カルボニル基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す。但し、Xが水素原子又は炭化水素基である場合には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基を示し、XがR<sup>4</sup>である場合には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基を示す)

で表されるアダマンタンポリカルボン酸誘導体と、下記式 (2)

【化 8】



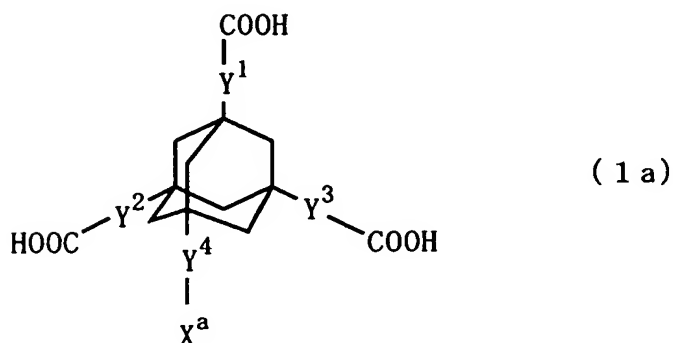
(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は環Zに結合している置換基であって、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基を示し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよい水酸基、又は保護基で



保護されていてもよいメルカプト基を示す。但し、 $R^5$ 、 $R^6$ が共にアミノ基である場合には、 $R^7$ 、 $R^8$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたアミノ基、保護基で保護された水酸基、又は保護基で保護されたメルカプト基を示す)  
で表される芳香族ポリアミン誘導体とから形成されるポリマーからなる絶縁膜。

【請求項 5】 下記式 (1 a)

【化 9】



(式中、 $X^a$ は水素原子、カルボキシ基、又は炭化水素基を示し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す)  
で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式 (2)

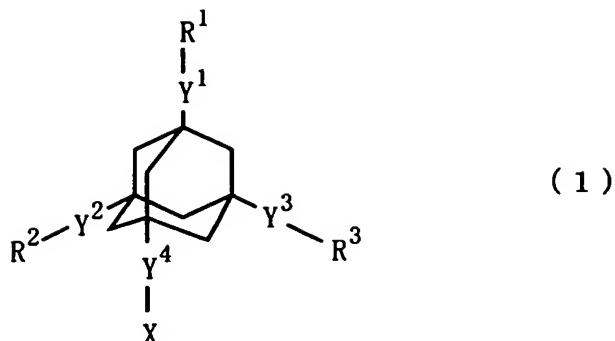
【化 10】



(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は環Zに結合している置換基であって、 $R^5$ 、 $R^6$ は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基を示し、 $R^7$ 、 $R^8$ は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよい水酸基、又は保護基で保護されていてもよいメルカプト基を示す。但し、 $R^5$ 、 $R^6$ がいずれもアミノ基である場合には、 $R^7$ 、 $R^8$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたアミノ基、保護基で保護された水酸基、又は保護基で保護されたメルカプト基を示す)  
で表される芳香族ポリアミン誘導体とから形成されるポリマーからなる絶縁膜。

## 【請求項 6】 下記式 (1)

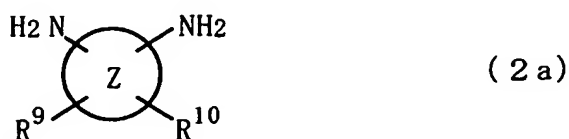
## 【化 1 1】



(式中、Xは水素原子、炭化水素基、又は $R^4$ を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はハロゲン化カルボニル基を示し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す。但し、Xが水素原子又は炭化水素基である場合には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基を示し、Xが $R^4$ である場合には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基を示す)

で表されるアダマンタンポリカルボン酸誘導体と、下記式 (2 a)

## 【化 1 2】



(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、アミノ基、水酸基、又はメルカプト基を示す)

で表される芳香族ポリアミンとから形成されるポリマーからなる絶縁膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、高耐熱かつ低誘電率を示すポリベンズアゾール（イミダゾール、オキサゾール、チアゾール）膜を形成する材料及び絶縁膜に関し、さらに詳しくは、半導体部品として有用な絶縁膜形成材料及び絶縁膜に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、アダマンタン骨格を含有するポリベンズアゾールは、高耐熱樹脂として有用であることが知られている（例えば、非特許文献1参照）。特に、3官能・4官能のアダマンタンを用いた高架橋型ポリベンズアゾール類は、内部に分子レベルの空孔を多数有するため、比誘電率が低く、かつ機械的強度と耐熱性を備えているため、層間絶縁膜材料として極めて有用であることが知られている（例えば、特許文献1参照）。これらの高架橋型ポリベンズアゾール類は、ポリリン酸等の縮合剤存在下で加熱するなどの製法にて合成することが可能であるが、得られた高架橋樹脂は溶媒への溶解性が極めて低いため、塗布などによる基板上への薄膜形成は極めて困難であり、層間絶縁膜として必要な膜厚を得ることはほとんど不可能である。

**【0003】**

一方、全芳香族系鎖状のポリベンズアゾール類の薄膜形成方法として、原材料となるモノマーアミン水溶液上に、もう片方の原材料モノマーとなるアルデヒド誘導体を展開させ、気液界面上で重合させた膜を水平付着法で基板上に累積させた後、空气中で熱処理することでポリベンズアゾールの薄膜を形成する方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、この方法では薄膜形成までかなりの時間を要するため工業生産には適しておらず、また最終工程で前駆体のポリイミンに酸化的熱処理を施すため、得られたポリベンズアゾール膜自身が酸化される可能性が高く、絶縁被膜に必要な機能である低誘電率化が期待できない。

**【0004】**

加えて、原料モノマーであるアダマンタンポリカルボン酸類や芳香族ポリアミン類は、化合物としての極性がかなり高いため、溶媒の選択が限られてしまう。

特に極性の低い溶媒を用いた場合には、これらのモノマーが溶媒にほとんど溶解しないため、半導体層間絶縁膜などに必要な数百 nm といった膜厚を実現することは極めて困難である。上記のような理由で、3 官能・4 官能のアダマンタンを用いた高架橋型ポリベンズアゾール類の絶縁膜形成はこれまで困難であった。

#### 【0005】

##### 【非特許文献 1】

「ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス (Journal of polymer science)」 Part A-1 (1970), 8 (12), p. 3665-6

##### 【特許文献 1】

特開 2001-332543 号公報

##### 【特許文献 2】

特開昭 62-183881 号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高い架橋度を有するポリベンズアゾール類を構成しうる成分からなり、特に層間絶縁膜用途として必要とされる膜厚を容易に形成しうる絶縁膜形成材料及び該材料から形成される絶縁膜を提供することにある。

本発明の他の目的は、半導体部品などに有用な高耐熱かつ低誘電率のポリベンズアゾール類からなる絶縁膜を形成しうる材料及びその絶縁膜を提供することにある。

#### 【0007】

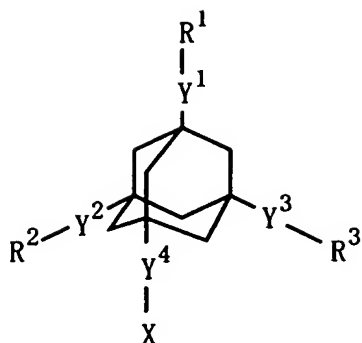
##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、モノマー成分として、アダマンタンポリカルボン酸及び芳香族ポリアミンの少なくとも一方について誘導化した化合物を用いた場合には、溶媒への溶解度が著しく向上するためモノマー濃度の高い絶縁膜形成材料が得られ、これにより層間絶縁膜などに必要な膜厚を有する絶縁膜を形成しうることを見だし、本発明を完成した。

#### 【0008】

すなわち、本発明は、有機溶媒に、下記式 (1)

## 【化 1 3】

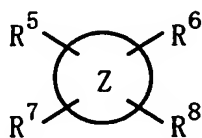


(1)

(式中、 $X$ は水素原子、炭化水素基、又は $R^4$ を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基、又はハロゲン化カルボニル基を示し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す。但し、 $X$ が水素原子又は炭化水素基である場合には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基を示し、 $X$ が $R^4$ である場合には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基を示す)

で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式(2)

## 【化 1 4】



(2)

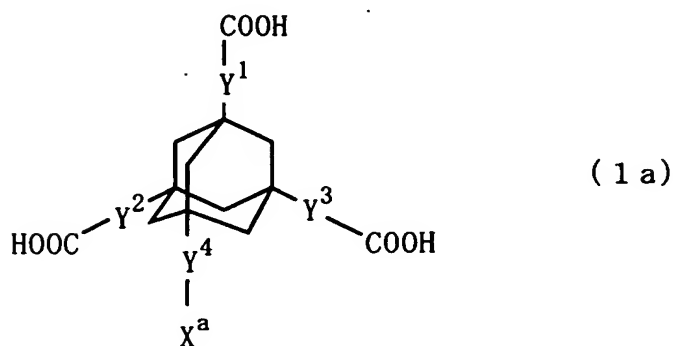
(式中、環 $Z$ は単環または多環の芳香環を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は環 $Z$ に結合している置換基であって、 $R^5$ 、 $R^6$ は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基を示し、 $R^7$ 、 $R^8$ は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよい水酸基、又は保護基で保護されていてもよいメルカプト基を示す。但し、 $R^5$ 、 $R^6$ がいずれもアミノ基である場合には、 $R^7$ 、 $R^8$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたアミノ基、保護基で保護された水酸基、又は保護基で保護されたメルカプト基を示す)

で表される芳香族ポリアミンとを溶解して得られる重合性組成物からなる絶縁膜形成材料を提供する。

【0009】

また、本発明は、有機溶媒に、下記式(1a)

【化15】



(式中、X<sup>a</sup>は水素原子、カルボキシル基、又は炭化水素基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す)

で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式(2)

【化16】



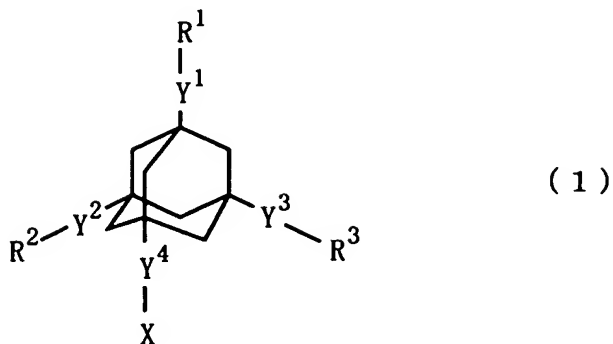
(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は環Zに結合している置換基であって、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基を示し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよい水酸基、又は保護基で保護されていてもよいメルカプト基を示す。但し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>がいずれもアミノ基である場合には、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたアミノ基、保護基で保護された水酸基、又は保護基で保護されたメルカプト基を示す)

で表される芳香族ポリアミンとを溶解して得られる重合性組成物からなる絶縁膜形成材料を提供する。

【0010】

さらに、本発明は、有機溶媒に、下記式（1）

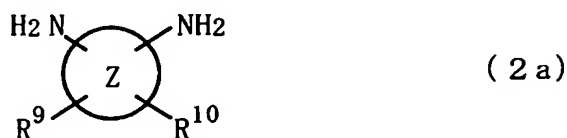
【化17】



（式中、Xは水素原子、炭化水素基、又はR<sup>4</sup>を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はハロゲン化カルボニル基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す。但し、Xが水素原子又は炭化水素基である場合には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基を示し、XがR<sup>4</sup>である場合には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基を示す）

で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式（2a）

【化18】



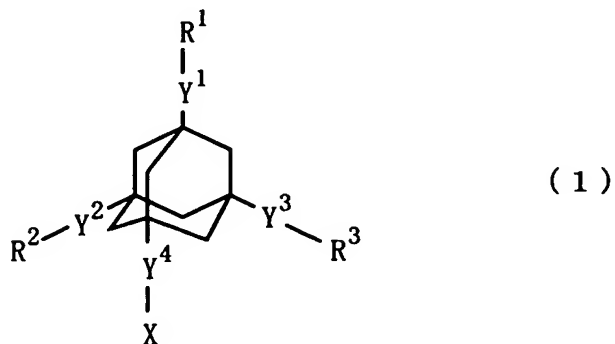
（式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、アミノ基、水酸基、又はメルカプト基を示す）

で表される芳香族ポリアミンとを溶解して得られる重合性組成物からなる絶縁膜形成材料を提供する。

【0011】

また、本発明は、下記式(1)

【化19】



(式中、Xは水素原子、炭化水素基、又は $R^4$ を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基、又はハロゲン化カルボニル基を示し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す。但し、Xが水素原子又は炭化水素基である場合には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基を示し、Xが $R^4$ である場合には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基を示す)

で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式(2)

【化20】



(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は環Zに結合している置換基であって、 $R^5$ 、 $R^6$ は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基を示し、 $R^7$ 、 $R^8$ は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよい水酸基、又は保護基で保護されていてもよいメルカプト基を示す。但し、 $R^5$ 、 $R^6$ がいずれもアミノ基

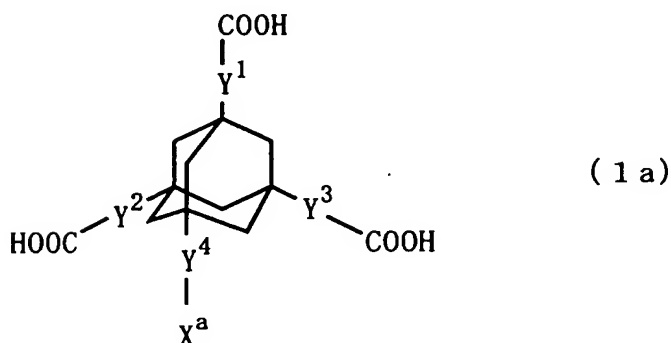


である場合には、 $R^7$ 、 $R^8$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたアミノ基、保護基で保護された水酸基、又は保護基で保護されたメルカプト基を示す)で表される芳香族ポリアミンとから形成されるポリマーからなる絶縁膜を提供する。

# 【0012】

さらに、本発明は、下記式(1a)

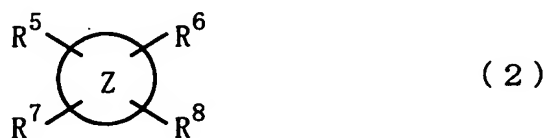
## 【化21】



(式中、 $X^a$ は水素原子、カルボキシル基、又は炭化水素基を示し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す)

で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式(2)

## 【化22】



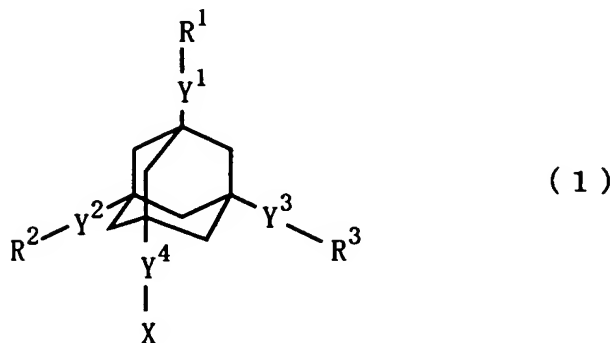
(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は環Zに結合している置換基であって、 $R^5$ 、 $R^6$ は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基を示し、 $R^7$ 、 $R^8$ は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよい水酸基、又は保護基で保護されていてもよいメルカプト基を示す。但し、 $R^5$ 、 $R^6$ がいずれもアミノ基である場合には、 $R^7$ 、 $R^8$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたアミノ基、保護基で保護された水酸基、又は保護基で保護されたメルカプト基を示す)

で表される芳香族ポリアミンとから形成されるポリマーからなる絶縁膜を提供する。

【0013】

本発明は、また、下記式(1)

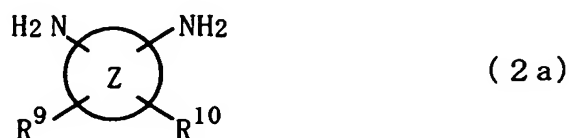
【化23】



(式中、Xは水素原子、炭化水素基、又はR<sup>4</sup>を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はハロゲン化カルボニル基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す。但し、Xが水素原子又は炭化水素基である場合には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基を示し、XがR<sup>4</sup>である場合には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基を示す)

で表されるアダマンタンポリカルボン酸と、下記式(2a)

【化24】



(式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、アミノ基、水酸基、又はメルカプト基を示す)

で表される芳香族ポリアミンとから形成されるポリマーからなる絶縁膜を提供する。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の絶縁膜形成材料は、有機溶媒に、アダマンタンポリカルボン酸又はその誘導体と芳香族ポリアミン又はその誘導体とを溶解して得られる重合性組成物で構成されている。

##### 〔アダマンタンポリカルボン酸及びその誘導体〕

前記式(1)又は(1a)で表されるアダマンタンポリカルボン酸及びその誘導体は、高い架橋性を有するモノマー成分として本発明の絶縁膜形成材料を構成している。式中、Xにおける炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの結合した基などが含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、デシル、ドデシル基などの炭素数1~20(好ましくは1~10、さらに好ましくは1~6)程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル、1-ブテニル、3-メチル-4-ペンテニル基などの炭素数2~20(好ましくは2~10、さらに好ましくは2~5)程度の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基；エチニル、プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル基などの炭素数2~20(好ましくは2~10、さらに好ましくは2~5)程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキニル基などが挙げられる。

#### 【0015】

脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの3~20員(好ましくは3~15員、さらに好ましくは3~12員)程度のシクロアルキル基、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル基などの3~20員(好ましくは3~15員、さらに好ましくは3~10員)程度のシクロアルケニル基などの単環の脂環式炭化水素基；アダマンタン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロアントラセン環、パーヒ

ドロフェナントレン環、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環など 2～4 環程度の橋かけ環式炭素環などを有する橋かけ環炭化水素基などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル基などの炭素数 6～20 (好ましくは 6～14) 程度の芳香族炭化水素基が挙げられる。

#### 【0016】

脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した炭化水素基には、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル基などのシクロアルキル-アルキル基 (例えば、C<sub>3-20</sub>シクロアルキル-C<sub>1-4</sub>アルキル基など) が含まれる。また、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した炭化水素基には、アラルキル基 (例えば、C<sub>7-18</sub>アラルキル基など)、アルキル置換アリール基 (例えば、1～4 個程度の C<sub>1-4</sub>アルキル基が置換したフェニル基又はナフチル基など) などが含まれる。

#### 【0017】

前記脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの結合した基は、置換基を有していてもよい。置換基としては反応を損なわないものであれば特に限定されない。このような置換基として、例えば、ハロゲン原子 (フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、置換オキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ基などのアルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、シリルオキシ基など)、置換オキシカルボニル基 (例えば、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基など)、アシル基 (例えば、アセチル基などの脂肪族アシル基、アセトアセチル基、脂環式アシル基、芳香族アシル基)、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基などが挙げられる。

#### 【0018】

前記式 (1) 又は (1a) で表されるアダマンタンポリカルボン酸及びその誘導体において、X が水素原子又は炭化水素基である場合は、アダマンタン骨格の 1, 3, 5 位にそれぞれ官能基 (カルボキシ基又はその等価基) を有する 3 官能アダマンタン化合物を示し、X が R<sup>4</sup>、すなわち、X が保護基で保護されてい

てもよいカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基である場合は、アダマンタン骨格の1, 3, 5, 7位にそれぞれ官能基（カルボキシル基又はその等価基）を有する4官能アダマンタン化合物を示している。

#### 【0019】

本発明では、Xは、水素原子、C<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>6-14</sub>芳香族炭化水素基、又はR<sup>4</sup>であるのが好ましい。また、Xとして、特にR<sup>4</sup>を用いた場合には、4官能基アダマンタン化合物となるため、より高い架橋性を得ることができる点で好ましい。

#### 【0020】

式(1)中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>におけるカルボキシル基の保護基には、例えばアルコキシ基（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、ヘキシルオキシなどのC<sub>1-10</sub>アルコキシ基；メトキシメチルオキシ、メトキシエトキシメチルオキシ基などの（C<sub>1-4</sub>アルコキシ）<sub>1-2</sub>C<sub>1-4</sub>アルコキシ基など）、シクロアルキルオキシ基（シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシなどのC<sub>3-20</sub>シクロアルキルオキシ基など）、テトラヒドロフラニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、アリールオキシ基（フェノキシ、メチルフェノキシ基などのC<sub>6-20</sub>アリールオキシ基）、アラキルオキシ基（ベンジルオキシ、ジフェニルメチルオキシ基などのC<sub>7-18</sub>アラキルオキシ基）、トリアルキルシリルオキシ基（トリメチルシリルオキシ、トリエチルシリルオキシ基などのトリC<sub>1-4</sub>アルキルシリルオキシ基）、置換基を有してもよいアミノ基（アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノなどのモノまたはジ置換C<sub>1-6</sub>アルキルアミノ基；ピロリジノ、ピペリジノ基などの環状アミノ基）、置換基を有してもよいヒドラジノ基〔ヒドラジノ基、N-フェニルヒドラジノ基、アルコキシカルボニルヒドラジノ基（t-ブトキシカルボニルヒドラジノ基などのC<sub>1-10</sub>アルコキシカルボニルヒドラジノ基など）、アラキルオキシカルボニルヒドラジノ基（ベンジルオキシカルボニルヒドラジノ基などのC<sub>7-18</sub>アラキルオキシカルボニルヒドラジノ基）など〕、アシルオキシ基（アセトキシ、プロピオニルオキシ基などのC<sub>1-10</sub>アシルオキシ基など）などが含まれる。カルボキシル基の保護基は、これらに限定さ

れず、有機合成の分野で用いられる他の保護基も使用できる。

#### 【0021】

ハロゲン化カルボニル基としては、塩化カルボニル基、臭化カルボニル基、フッ化カルボニル基、ヨウ化カルボニル基が挙げられる。

#### 【0022】

式(1)で表される化合物は、 $R^1 \sim R^4$ がアルコキシ基やアリールオキシ基等の場合はアダマンタンポリカルボン酸エステルであり、 $R^1 \sim R^4$ が置換基を有してもよいアミノ基の場合は、アダマンタンポリカルボン酸アミドであり、 $R^1 \sim R^4$ がハロゲン化カルボニル基の場合はアダマンタンポリカルボン酸ハライドである。

#### 【0023】

好ましい $R^1 \sim R^4$ には、カルボキシル基、 $C_{1-6}$ アルコキシカルボニル基、( $C_{1-4}$ アルコキシ) $_{1-2}-C_{1-4}$ アルコキシカルボニル基、N-置換カルバモイル基、テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、テトラヒドロフラニルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、トリアルキルシリルオキシカルボニル基、ハロゲン化カルボニル基が含まれる。

#### 【0024】

$Y^1 \sim Y^4$ における2価の芳香族環式基に対応する芳香環には、単環または多環の芳香族炭化水素環及び芳香族複素環が含まれる。単環の芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環が挙げられる。多環の芳香族炭化水素環としては、例えば、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フェナレン環などの2つ以上の芳香環がそれぞれ2個以上の原子を共有した縮合環構造をもつもの；ビフェニル環、ビフェニレン環、フルオレン環などの2つ以上の芳香環が単結合等の連結基や脂環式環を介して結合した構造のものなどが挙げられる。芳香族複素環としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を1または複数含む単環または多環の芳香族複素環が挙げられる。芳香族複素環の具体例としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピコリン環などの単環；キノリン環、イソキノリン環、アクリジン環、フェナジン環などの多環などが挙げられる。これらの芳香環は置換基を有していてもよい。前記置換基としては、Xにおける炭化水素

基が有していてもよい置換基として例示のものが挙げられる。

#### 【0025】

本発明におけるアダマンタンポリカルボン酸及びその誘導体のうち3官能アダマンタン化合物（アダマンタントリカルボン酸及びその誘導体）には、3官能基全てがカルボキシ基である化合物、1つの官能基が保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基である化合物、2つの官能基が保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基である化合物、3官能基全てが保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基である化合物などが含まれる。

#### 【0026】

3官能基全てがカルボキシ基である3官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸、7-メチル-1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸、7-フェニル-1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸、1, 3, 5-トリス（4-カルボキシフェニル）アダマンタン、1, 3, 5-トリス（4-カルボキシフェニル）-7-メチルアダマンタン、1, 3, 5-トリス（4-カルボキシフェニル）-7-フェニルアダマンタンなどが挙げられる。

#### 【0027】

1つの官能基が保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基である3官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1-メトキシカルボニル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1-(*t*-ブトキシカルボニル)-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1-テトラヒドロピラニル（THP）オキシカルボニル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1-フェノキシカルボニル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1-メトキシメチル（MEM）オキシカルボニル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1-トリメチルシリル（TMS）オキシカルボニル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ジカルボキシ-5-アダマンタンカルボン酸クロリド、1-ジエチルカルバモイル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1-ピロリジニルカルボニル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス（4-カルボキシフェニル）-5-(4-メト

キシカルボニルフェニル) アダマンタンなどが挙げられる。

#### 【0028】

2つの官能基が保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基である3官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1,3-ビス(メトキシカルボニル)-5-アダマンタンモノカルボン酸、1,3-ビス(t-ブトキシカルボニル)-5-アダマンタンモノカルボン酸、1,3-ビス(テトラヒドロピラニル(THP)オキシカルボニル)-5-アダマンタンモノカルボン酸、1,3-ビス(フェノキシカルボニル)-5-アダマンタンモノカルボン酸、1,3-ビス(メトキシメチル(MEM)オキシカルボニル)-5-アダマンタンモノカルボン酸、1,3-ビス(トリメチルシリル(TMS)オキシカルボニル)-5-アダマンタンモノカルボン酸、1-カルボキシ-3,5-アダマンタンジカルボン酸ジクロリド、1,3-ビス(ジエチルカルバモイル)-5-アダマンタンモノカルボン酸、1,3-ビス(1-ピロリジニルカルボニル)-5-アダマンタンモノカルボン酸、1-(4-カルボキシフェニル)-3,5-ビス(4-メトキシカルボニルフェニル)-アダマンタンなどが挙げられる。

#### 【0029】

3官能基全てが保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基である3官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、例えば、1,3,5-トリス(メトキシカルボニル)アダマンタン、1,3,5-トリス(t-ブトキシカルボニル)アダマンタン、1,3,5-トリス(テトラヒドロピラニル(THP)オキシカルボニル)アダマンタン、1,3,5-トリス(フェノキシカルボニル)アダマンタン、1,3,5-トリス(メトキシメチル(MEM)オキシカルボニル)アダマンタン、1,3,5-トリス(トリメチルシリル(TMS)オキシカルボニル)アダマンタン、1,3,5-アダマンタントリカルボン酸トリクロリド、1,3,5-トリス(ジエチルカルバモイル)アダマンタン、1,3,5-トリス(1-ピロリジニルカルボニル)アダマンタン、1,3,5-トリス(4-メトキシカルボニルフェニル)アダマンタンなどが含まれる。

#### 【0030】

本発明におけるアダマンタンポリカルボン酸及びその誘導体のうち4官能アダ



マンタン化合物（アダマンタンテトラカルボン酸及びその誘導体）には、4官能基全てがカルボキシ基である化合物、1つの官能基が保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基である化合物、2つの官能基が保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基である化合物、3つの官能基が保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基である化合物、4官能基全てが保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基である化合物などが含まれる。

#### 【0031】

4官能基全てがカルボキシ基である4官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸、1, 3, 5, 7-テトラキス（4-カルボキシフェニル）アダマンタンなどが挙げられる。

#### 【0032】

1つの官能基が保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基である4官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸；1-メトキシカルボニル-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1-（t-ブトキシカルボニル）-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1-テトラヒドロピラニル（THP）オキシカルボニル-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1-フェノキシカルボニル-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1-メトキシメチル（MEM）オキシカルボニル-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1-トリメチルシリル（TMS）オキシカルボニル-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1, 3, 5, 7-トリカルボキシ-7-アダマンタンカルボン酸クロリド、1-ジエチルカルバモイル-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1-（1-ピロリジニルカルボニル）-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1, 3, 5-トリス（4-カルボキシフェニル）-7-（4-メトキシカルボニルフェニル）アダマンタンなどが挙げられる。

#### 【0033】

2つの官能基が保護基で保護されたカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基である4官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1, 3-ビス（メト

キシカルボニル) - 5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス (t-ブトキシカルボニル) - 5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス (テトラヒドロピラニル (THP) オキシカルボニル) - 5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス (フェノキシカルボニル) - 5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス (メトキシメチル (MEM) オキシカルボニル) - 5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス (トリメチルシリル (TMS) オキシカルボニル) - 5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ジカルボキシー 5, 7-アダマンタンジカルボン酸ジクロリド、1, 3-ビス (ジエチルカルバモイル) - 5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス (1-ピロリジニルカルボニル) - 5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス (4-カルボキシフェニル) - 5, 7-ビス (4-メトキシカルボニルフェニル) アダマンタンなどが挙げられる。

#### 【0034】

3つの官能基が保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基である4官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1, 3, 5-トリス (メトキシカルボニル) - 7-アダマンタンモノカルボン酸、1, 3, 5-トリス (t-ブトキシカルボニル) - 7-アダマンタンモノカルボン酸、1, 3, 5-トリス (テトラヒドロピラニル (THP) オキシカルボニル) - 7-アダマンタンモノカルボン酸、1, 3, 5-トリス (フェノキシカルボニル) - 7-アダマンタンモノカルボン酸、1, 3, 5-トリス (メトキシメチル (MEM) オキシカルボニル) - 7-アダマンタンモノカルボン酸、1, 3, 5-トリス (トリメチルシリル (TMS) オキシカルボニル) - 7-アダマンタンモノカルボン酸、1-カルボキシー-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸トリクロライド、1, 3, 5-トリス (ジエチルカルバモイル) - 7-アダマンタンモノカルボン酸、1, 3, 5-トリス (1-ピロリジニルカルボニル) - 7-アダマンタンモノカルボン酸、1- (4-カルボキシフェニル) - 3, 5, 7-トリス (4-メトキシカルボニルフェニル) アダマンタンなどが挙げられる。

#### 【0035】

4官能基全てが保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル

基である 4 官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1, 3, 5, 7-テトラキス(メトキシカルボニル)アダマンタン、1, 3, 5, 7-テトラキス(tert-ブトキシカルボニル)アダマンタン、1, 3, 5, 7-テトラキス(テトラヒドロピラニル(THP)オキシカルボニル)アダマンタン、1, 3, 5, 7-テトラキス(フェノキシカルボニル)アダマンタン、1, 3, 5, 7-テトラキス(メトキシメチル(MEM)オキシカルボニル)アダマンタン、1, 3, 5, 7-テトラキス(トリメチルシリル(TMS)オキシカルボニル)アダマンタン、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸テトラクロリド、1, 3, 5, 7-テトラキス(ジエチルカルバモイル)アダマンタン、1, 3, 5, 7-テトラキス(1-ピロリジニルカルボニル)アダマンタン、1, 3, 5, 7-テトラキス(4-メトキシカルボニルフェニル)アダマンタンなどが挙げられる。

#### 【0036】

これらのアダマンタンポリカルボン酸、アダマンタンカルボン酸誘導体は、それぞれ、単独で又は 2 種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0037】

前記式(1a)で表されるアダマンタンポリカルボン酸の調製法としては、特に限定されず、公知乃至慣用の方法が用いられる。式(1a)において $Y^1 \sim Y^4$ が芳香環であるアダマンタンポリカルボン酸の代表的な調製法としては、例えば、1, 3, 5, 7-テトラブロモアダマンタンと $Y^1 \sim Y^4$ に相当する芳香族性化合物とを $AlCl_3$ を触媒として反応させて1, 3, 5, 7-テトラ芳香族環式基置換アダマンタンを生成し、該1, 3, 5, 7-テトラ芳香族環式基置換アダマンタンの芳香環の例えばパラ位をヨウ素によりヨウ素化した後、得られた1, 3, 5, 7-テトラキス(ヨウド化芳香族環式基置換)アダマンタンを、二酸化炭素存在下、sec-ブチルリチウムなどの触媒を用いて反応させてカルボキシル化することにより目的物を生成する方法などが挙げられる。

#### 【0038】

前記式(1)で表されるアダマンタンポリカルボン酸誘導体は、特に限定されず、公知の有機合成反応を利用することにより調製できる。

#### 【0039】

式(1)で表されるアダマンタントリカルボン酸誘導体のうち、アダマンタンポリカルボン酸エステル類の調製は、「新実験化学講座14有機化合物の合成と反応II(丸善株式会社)」や、「Protective groups in organic synthesis (John Wiley & Sons, Inc.)」などに記載されている、カルボン酸類を原料とした一般的なカルボン酸エステル類の合成法により行うことができる。具体的なアダマンタンポリカルボン酸エステル類の調製法としては、例えば、(i) アダマンタンポリカルボン酸とアルコールとの反応、(ii) アダマンタンポリカルボン酸とアルコールエステルとの反応、(iii) アダマンタンポリカルボン酸とアルケン又はアルキンとの反応、(iv) アダマンタンポリカルボン酸とO-アルキル化剤との反応、又は(v) アダマンタンポリカルボン酸ハライドとアルコールとの反応などを利用する方法が挙げられる。

#### 【0040】

前記(i) アダマンタンポリカルボン酸とアルコールとの反応を用いた調製法としては、例えば、アダマンタンポリカルボン酸と対応するアルコール類またはフェノール類を室温または加熱下で脱水することにより、目的のアダマンタンポリカルボン酸エステルを得ることができる。反応系中には酸触媒を用いても良い。酸触媒としては、例えば、硫酸、塩酸などの無機酸；p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機酸；フッ化ホウ素—エーテル錯体などのルイス酸；酸性イオン交換樹脂などの樹脂などを使用できる。脱水方法としては、例えば、トルエンなどの溶媒を用いDean-Stark水分離器により分離する方法、ソックスレー抽出器に無水硫酸マグネシウムやモレキュラーシーブなどの乾燥剤を入れて溶媒を還流させて脱水する方法などが挙げられ、また、反応系中にジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)などの脱水剤を共存させて脱水する方法を利用することもできる。

#### 【0041】

前記(ii) アダマンタンポリカルボン酸とアルコールエステルとの反応を用いた調製法としては、例えば、アダマンタンポリカルボン酸と対応するアルコールエステル類を室温または加熱下でエステル交換反応させて、目的のアダマンタンポリカルボン酸エステルを得ることができる。反応系中には酸触媒やエステル交

換触媒を用いても良い。酸触媒としては、前記 (i) の反応における酸触媒として例示のものを使用できる。副生するカルボン酸の除去は、Dean-Stark 水分離器やソックスレー抽出器を用い、モレキュラーシーブなどを存在させて、溶媒を還流させる方法などを用いて行うことができる。

#### 【0042】

前記 (iii) アダマンタンポリカルボン酸とアルケン又はアルキンとの反応を用いた調製法としては、例えば、アダマンタンポリカルボン酸とアルケンまたはアルキンを、酸触媒存在下室温または加熱下で反応させることにより、目的のアダマンタンポリカルボン酸エステルを得ることができる。酸触媒としては、前記 (i) の反応における酸触媒として例示のものを使用できる。例えば、アルケンとしてイソブテンを用いた場合にはアダマンタンポリカルボン酸 *t*-ブチルエステルを、また、ジヒドロピランを用いた場合にはアダマンタンポリカルボン酸テトラヒドロピラニルエステルを容易に合成できる。

#### 【0043】

前記 (iv) アダマンタンポリカルボン酸と *O*-アルキル化剤との反応を用いた調製法としては、例えば、アダマンタンポリカルボン酸と対応する *O*-アルキル化剤を、室温または加熱下反応させることにより、目的のアダマンタンポリカルボン酸エステルを得ることができる。*O*-アルキル化剤として、例えばジアゾメタンを用いた場合にはアダマンタンポリカルボン酸メチルエステルを、メトキシエトキシメチルハライドを用いた場合にはアダマンタンポリカルボン酸メトキシエトキシメチルエステルを容易に合成できる。

#### 【0044】

前記 (v) アダマンタンポリカルボン酸ハライドとアルコールとの反応を用いた調製法としては、例えば、アダマンタンポリカルボン酸ハライドとアルコールを室温または加熱下で反応させることにより、目的のアダマンタンポリカルボン酸エステルを得ることができる。反応系中にはピリジンやトリエチルアミンなどの塩基を共存させて、発生するハロゲン化水素をトラップしても良い。また、アルコール類としては、例えば、アルコールを予めナトリウムやアルキルリチウムなどと反応させて得られるアルコキシドなどを用いても良い。アダマンタンポリ

カルボン酸ハライドの調製は、例えば、対応するアダマンタンポリカルボン酸を、塩化チオニル、ホスゲン、三塩化リン、ベンゾイルクロライドなどを用いてハロゲン化する方法などを利用できる。反応(v)を用いた場合には、例えば、酸に不安定なアダマンタンポリカルボン酸 t-ブチルエステルなどでも容易に合成できる。

#### 【0045】

また、アダマンタンポリカルボン酸アミド類は、「新実験化学講座 14 有機化合物の合成と反応II (丸善株式会社)」や、「Protective groups in organic synthesis (John Wiley & Sons, Inc.)」などに記載されている、カルボン酸類を原料とした一般的なカルボン酸アミド類の合成法により調製することができる。具体的なアダマンタンポリカルボン酸エステル類の調製法としては、例えば、アダマンタンポリカルボン酸とアミン類またはアンモニアとの反応、アダマンタンポリカルボン酸ハライドとアミンとの反応などを利用する方法などが挙げられる。

#### 【0046】

前記アダマンタンポリカルボン酸とアミン類またはアンモニアとの反応を用いた調製法としては、例えば、アダマンタンポリカルボン酸と対応するアミン類またはアンモニアを室温または加熱下で脱水することにより、目的のアダマンタンポリカルボン酸アミドを得ることができる。脱水方法としては、前記(i)の反応における脱水方法として例示のものを使用できる。

#### 【0047】

アダマンタンポリカルボン酸ハライドとアミンとの反応を用いた調製法としては、例えば、アダマンタンポリカルボン酸ハライドとアミンを室温または加熱下で反応させることにより、目的のアダマンタンポリカルボン酸アミドを得ることができる。反応系中にピリジンやトリエチルアミンなどの塩基を共存させることにより、または、原料アミンを過剰に用いることにより、発生するハロゲン化水素をトラップしても良い。また、アミン類として、例えば、アミンを予めアルキルリチウムなどと反応させて得られるリチウムアミドを用いても良い。アミンとアルカリ水溶液の混合物に酸ハライドを滴下する Schotten-Bauman

n n 法や、有機溶媒と水の 2 層系で反応させる方法を採用してもよい。アダマンタンポリカルボン酸ハライドは、前記 (v) の反応に記載の方法で調製することができる。

#### 【0048】

##### [芳香族ポリアミン及びその誘導体]

前記式 (2) 又は (2 a) で表される芳香族ポリアミン及びその誘導体は、上記のアダマンタンポリカルボン酸とともに本発明の絶縁膜形成材料を構成するモノマー成分として用いられる。式中、環 Z における芳香環には、単環または多環の芳香族炭化水素環及び芳香族複素環が含まれる。単環の芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環が挙げられる。多環の芳香族炭化水素環としては、例えば、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フェナレン環などの 2 つ以上の芳香環がそれぞれ 2 個以上の原子を共有した縮合環構造をもつもの；ビフェニル環、ビフェニレン環、フルオレン環などの 2 つ以上の芳香環が単結合等の連結基や脂環式環を介して結合した構造のものなどが挙げられる。芳香族複素環としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を 1 または複数含む単環または多環の芳香族複素環が挙げられる。芳香族複素環の具体例としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピコリン環などの単環；キノリン環、イソキノリン環、アクリジン環、フェナジン環などの多環などが挙げられる。前記芳香環は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、反応を損なわないものであれば特に限定されない。前記置換基の代表的な例として、例えばハロゲン原子（臭素、塩素、フッ素原子など）、脂肪族炭化水素基（メチル、エチル、プロピル、ブチル、*t*-ブチルなどの炭素数 1～4 のアルキル基など）、脂環式炭化水素基（シクロヘキシル基などの 3～15 員程度のシクロアルキル基など）、芳香族炭化水素基（フェニル、ベンジル、ナフチル、トルイル基などの炭素数 6～20（好ましくは 6～14）程度の芳香族炭化水素基）などが挙げられる。

#### 【0049】

式 (2) 中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>におけるアミノ基の保護基には、例えば、アシル基（ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの C<sub>1-6</sub>脂肪族アシル基；ベンゾイル、ナフトイル基などの炭素数 6

～20程度の芳香族アシル基など)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニルなどのC<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基(ベンジルオキシカルボニル基、*p*-メトキシベンジルオキシカルボニル基などのC<sub>7-20</sub>アラルキルオキシカルボニル基)、アルキリデン基(メチリデン、エチリデン、プロピリデン、イソプロピリデン、ブチリデン、イソブチリデン、ペンチリデン、シクロペンチリデン、ヘキリデン、シクロヘキシリデン基などの脂肪族アルキリデン基;ベンジリデン、メチルフェニルメチリデンなどの芳香族アルキリデン基など)などが含まれる。

#### 【0050】

また、保護基で保護されたアミノ基には、ポリベンズアゾール化の反応を阻害しない範囲で、モノ置換アミノ基も含まれる。モノ置換アミノ基の例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基などのアルキルアミノ基;シクロヘキシルアミノ基などのシクロアルキルアミノ基;フェニルアミノ基などのアリールアミノ基;ベンジルアミノ基などのアラルキルアミノ基などが挙げられる。アミノ基の保護基としては、これらに限定されず、有機合成の分野で慣用のものを使用できる。

#### 【0051】

R<sup>7</sup>～R<sup>10</sup>におけるアミノ基の保護基は、前記R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>におけるアミノ基の保護基として例示のものを使用できる。また、アミノ基の保護基としては、複数のアミノ基を同時に保護しうる保護基(多官能保護基)を使用することもできる。このような保護基には、例えば、カルボニル基、オキサリル基、ブタン-2,3-ジイリデン基などが含まれる。このような保護基を使用した場合には、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>(R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>6</sup>とR<sup>8</sup>)が同時に一つの多官能保護基に保護されることにより、環Zに隣接した環が形成される。水酸基の保護基には、例えば、アルキル基(メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などのC<sub>1-6</sub>アルキル基など)、シクロアルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの3～15員のシクロアルキル基)、アラルキル基(ベンジル基などのC<sub>7-20</sub>アラルキル基など)、置換メチル基(メトキ



シメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基などの総炭素数2~10程度の置換メチル基)、置換エチル基(1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル基など)、アシル基(ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などのC<sub>1-10</sub>の脂肪族アシル基;シクロヘキシルカルボニル基などのC<sub>4-20</sub>脂環式アシル基;ベンゾイル、ナフトイル基などのC<sub>7-20</sub>芳香族アシル基など)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニルなどのC<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基(ベンジルオキシカルボニル基、*p*-メトキシベンジルオキシカルボニル基などのC<sub>7-20</sub>アラルキルオキシカルボニル基)などが含まれる。メルカプト基の保護基には、前記水酸基の保護基として例示のものを使用できる。

#### 【0052】

式(2)中、環ZにおけるR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>の位置は、例えば、環Zにおける保護基で保護されていてもよいアミノ基であるR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>を有する炭素原子に対して、それぞれ $\alpha$ 位または $\beta$ 位に位置するのが好ましい。同様に、式(2a)中、環ZにおけるR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>の位置は、例えば、それぞれ環Zにおける-NH<sub>2</sub>(アミノ基)を有する炭素原子に対して、 $\alpha$ 位または $\beta$ 位に位置するのが好ましい。

#### 【0053】

例えば、式(2)の環ZにおけるR<sup>5</sup>(R<sup>6</sup>) [又は式(2a)の環Zにおける-NH<sub>2</sub>] を有する炭素原子の $\alpha$ 位にR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>) [又はR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>] を有する芳香族ポリアミン又はその誘導体とアダマンタンポリカルボン酸又はその誘導体が反応することにより、通常、アミノ基及び/又はカルボキシル基の保護基が外れて、5員のアゾール環が形成される。具体的には、例えば、R<sup>7</sup>が保護基で保護されていてもよいアミノ基の場合にはイミダゾール環、R<sup>7</sup>が保護基で保護されていてもよい水酸基の場合にはオキサゾール環、R<sup>7</sup>が保護基で保護されていてもよいメルカプト基の場合にはチアゾール環がそれぞれ形成される。

#### 【0054】

また、式(2)の環ZにおけるR<sup>5</sup>(R<sup>6</sup>) [又は式(2a)の環Zにおける-NH<sub>2</sub>] を有する炭素原子の $\beta$ 位にR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>) [又はR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>] を有する芳香族

ポリアミン又はその誘導体とアダマンタンポリカルボン酸又はその誘導体が反応することにより、通常、アミノ基及び／又はカルボキシル基の保護基が外れて、6員の含窒素環が形成される。具体的には、例えば、 $R^1$ がアミノ基又はモノ置換アミノ基の場合にはヒドロジアジン環、 $R^1$ が水酸基の場合にはオキサジン環、 $R^1$ がメルカプト基の場合にはチアジン環がそれぞれ形成される。。

#### 【0055】

式(2)中、環Zにおける $R^5$ 、 $R^6$  [及び式(2a)の環Zにおける $-NH_2$ ]の位置としては、これらの基とアダマンタンポリカルボン酸におけるカルボキシル基とが結合して、隣接する炭素原子とともに例えば5員又は6員の環を形成しうる位置であれば特に限定されないが、好ましくは、 $R^5$ と $R^6$  [2つの $-NH_2$ ]が隣接しない位置である。

#### 【0056】

式(2)で表される芳香族ポリアミン誘導体としては、(A)  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ の少なくとも一つがアルキリデン基で保護されたアミノ基である化合物(すなわち、イミン誘導体)、(B)  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ の少なくとも一つがアシルアミノ基である化合物(すなわち、アミド誘導体)、(C)  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ の少なくとも一つがアルコキシカルボニル基やアラルキルオキシカルボニル基で保護されたアミノ基である化合物(すなわち、カルバミン酸エステル誘導体)、(D)  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ の少なくとも一つがモノ置換アミノ基である化合物など例示される。

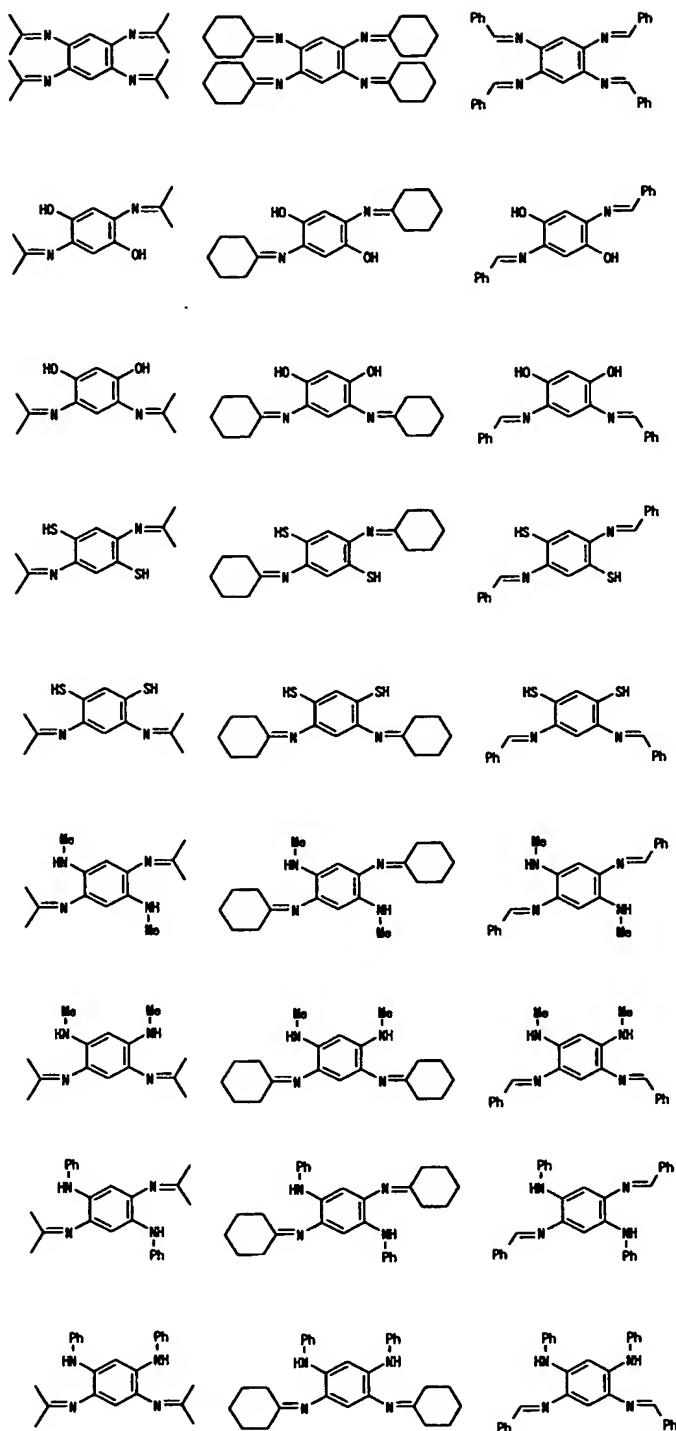
#### 【0057】

前記(A)～(D)に例示される芳香族ポリアミン誘導体の代表的な化合物として、芳香環Zをベンゼン環に限り、また、保護基の数も4置換体又は2置換体に限定した化合物を以下に示すが、これらに限られたものではない。

#### 【0058】

前記(A)  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ の少なくとも一つがアルキリデン基で保護されたアミノ基である化合物(すなわち、イミン誘導体)の代表的な例としては、下記式で表される化合物などが挙げられる。

## 【化 25】



## 【0059】

前イミン誘導体には、式(2)における $R^5$ 、 $R^6$ が共にアルキリデン基で保護されたアミノ基であって、N, N' - ジイソプロピリデン-1, 2, 4, 5-

ベンゼンテトラアミン、N, N' ' ' - ジイソプロピリデン-1, 2, 4, 5-  
 ベンゼンテトラアミン、N, N' ' ' - ジシクロヘキシリデン-1, 2, 4, 5-  
 ベンゼンテトラアミン、N, N' ' ' - ジシクロヘキシリデン-1, 2, 4, 5-  
 ベンゼンテトラアミン、N, N' ' ' - ジベンジリデン-1, 2, 4, 5-ベン  
 ゼンテトラアミン、N, N' ' ' - ジベンジリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼン  
 テトラアミンなどのR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>が共にアミノ基であるイミン誘導体; N, N' , N  
 ' ' , N' ' ' - テトライソプロピリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラア  
 ミン、N, N' , N' ' , N' ' ' - テトラシクロヘキシリデン-1, 2, 4,  
 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' , N' ' , N' ' ' - テトラベンジリデン  
 -1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンなどのR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>が共にアルキリデン基  
 で保護されたアミノ基であるイミン誘導体などが含まれる。

#### 【0060】

さらに、前記イミン誘導体には、式(2)におけるR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>が共にアルキリデ  
 ン基で保護されたアミノ基であって、N, N' ' - ジイソプロピリデン-N' ,  
 N' ' ' - ジメチル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' ' ' -  
 ジイソプロピリデン-N' , N' ' - ジメチル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテ  
 トラアミン、N, N' ' - ジシクロヘキシリデン-N' , N' ' ' - ジメチル-1  
 , 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' ' ' - ジシクロヘキシリデン-  
 N' , N' ' ' - ジメチル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N'  
 ' - ジベンジリデン-N' , N' ' ' - ジメチル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテ  
 トラアミン、N, N' ' ' - ジベンジリデン-N' , N' ' ' - ジメチル-1,  
 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' ' - ジイソプロピリデン-N' ,  
 N' ' ' - ジフェニル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' ' ' -  
 ジイソプロピリデン-N' , N' ' - ジフェニル-1, 2, 4, 5-ベンゼン  
 テトラアミン、N, N' ' - ジシクロヘキシリデン-N' , N' ' ' - ジフェニ  
 ル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' ' ' - ジシクロヘキシリ  
 デン-N' , N' ' ' - ジフェニル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、  
 N, N' ' - ジベンジリデン-N' , N' ' ' - ジフェニル-1, 2, 4, 5-  
 ベンゼンテトラアミン、N, N' ' ' - ジベンジリデン-N' , N' ' ' - ジフ

エニル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンなどのR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>が共にモノ置換アミノ基であるイミン誘導体が含まれる。

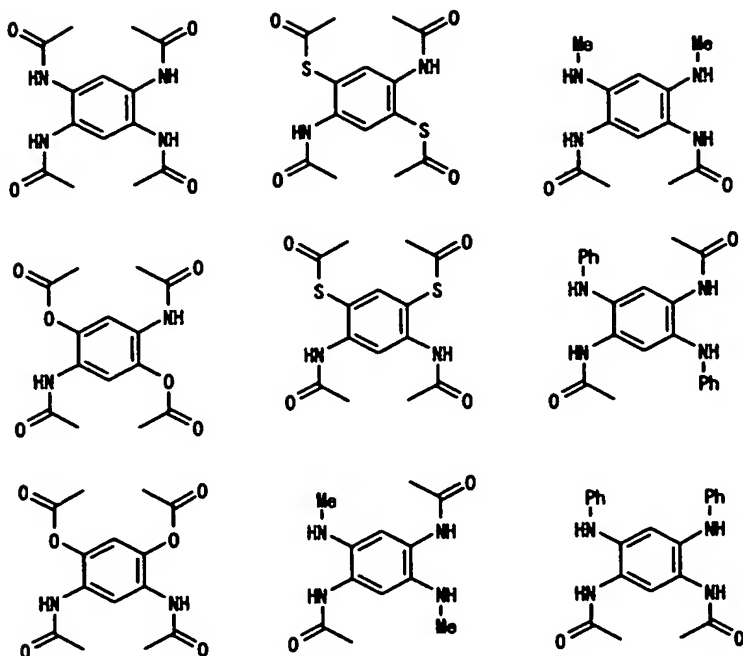
#### 【0061】

前記イミン誘導体には、上記の他に、N, N'-ジイソプロピリデン-2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジアミン、N, N'-ジイソプロピリデン-2, 4-ジヒドロキシ-1, 5-ベンゼンジアミン、N, N'-ジシクロヘキシリデン-2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジアミン、N, N'-ジシクロヘキシリデン-2, 4-ジヒドロキシ-1, 5-ベンゼンジアミン、N, N'-ジベンジリデン-2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジアミン、N, N'-ジベンジリデン-2, 4-ジヒドロキシ-1, 5-ベンゼンジアミンなどのR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>が共に水酸基であるイミン誘導体；N, N'-ジイソプロピリデン-2, 5-ジメルカプト-1, 4-ベンゼンジアミン、N, N'-ジイソプロピリデン-2, 4-ジメルカプト-1, 5-ベンゼンジアミン、N, N'-ジシクロヘキシリデン-2, 5-ジメルカプト-1, 4-ベンゼンジアミン、N, N'-ジシクロヘキシリデン-2, 4-ジメルカプト-1, 5-ベンゼンジアミン、N, N'-ジベンジリデン-2, 5-ジメルカプト-1, 4-ベンゼンジアミン、N, N'-ジベンジリデン-2, 4-ジメルカプト-1, 5-ベンゼンジアミンなどのR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>が共にメルカプト基であるイミン誘導体が含まれる。

#### 【0062】

前記(B) R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>の少なくとも一つがアシルアミノ基である化合物(すなわち、アミド誘導体)としては、下記式で表される化合物などが例示される。

## 【化 26】



## 【0063】

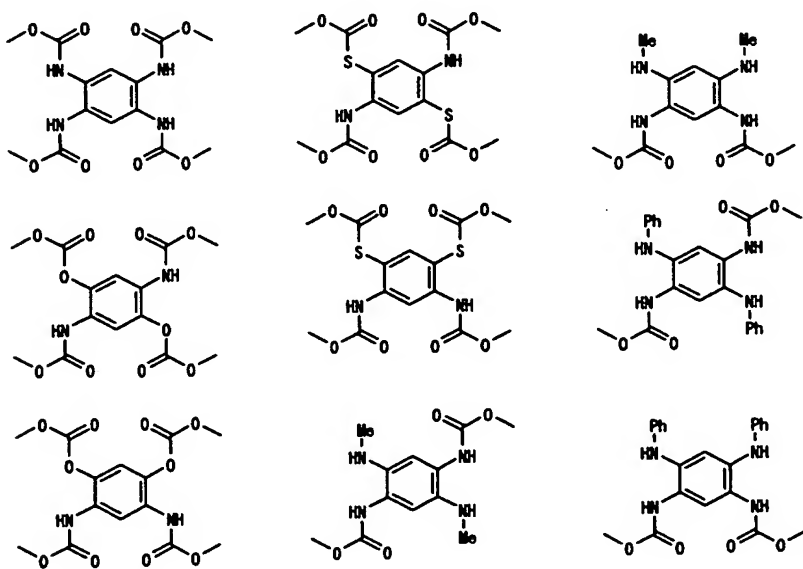
前記アミド誘導体には、式(2)における $R^5$ 、 $R^6$ 、が共にアシルアミノ基であって、1, 2, 4, 5-テトラキス(アセトアミノ)ベンゼンなどの $R^7$ 、 $R^8$ 、が共にアシルアミノ基であるアミド誘導体；1, 4-ビス(アセトアミノ)-2, 5-ビス(メチルアミノ)ベンゼン、1, 5-ビス(アセトアミノ)-2, 4-ビス(メチルアミノ)ベンゼン、1, 4-ビス(メトキシカルボニルアミノ)-2, 5-ビス(メチルアミノ)ベンゼン、1, 5-ビス(メトキシカルボニルアミノ)-2, 4-ビス(メチルアミノ)ベンゼン、1, 4-ビス(アセトアミノ)-2, 5-ビス(フェニルアミノ)ベンゼン、1, 5-ビス(アセトアミノ)-2, 4-ビス(フェニルアミノ)ベンゼンなどの $R^7$ 、 $R^8$ が共にモノ置換アミノ基であるアミド誘導体；1, 4-ビス(アセトアミノ)-2, 5-ジアセトキシベンゼン、1, 5-ビス(アセトアミノ)-2, 4-ジアセトキシベンゼン、1, 4-ビス(メトキシカルボニルアミノ)-2, 5-ジメトキシカルボニルオキシベンゼン、1, 5-ビス(メトキシカルボニルアミノ)-2, 4-ジメトキシカルボニルオキシベンゼンなどの $R^7$ 、 $R^8$ が共に保護基で保護された水酸基であるアミド誘導体；1, 4-ビス(アセトアミノ)-2, 5-ジアセチルチ

オベンゼン、1, 5-ビス (アセトアミノ) - 2, 4-ジアセチルチオベンゼンなどの $R^7$ 、 $R^8$ が共に保護基で保護されたメルカプト基であるアミド誘導体が含まれる。

#### 【0064】

前記 (C)  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ の少なくとも一つがアルコキシカルボニル基やアラルキルオキシカルボニル基で保護されたアミノ基である化合物 (すなわち、カルバミン酸エステル誘導体) としては、下記式で表される化合物などが例示される。

#### 【化27】



#### 【0065】

前記カルバミン酸エステル誘導体には、式 (2) における $R^5$ 、 $R^6$ 、が共にアルコキシカルボニル基であって、1, 2, 4, 5-テトラキス (アセチルアミノ) ベンゼンなどの $R^7$ 、 $R^8$ が共にアルコキシカルボニル基であるカルバミン酸エステル誘導体; 1, 4-ビス (メトキシカルボニルアミノ) - 2, 5-ビス (フェニルアミノ) ベンゼン、1, 5-ビス (メトキシカルボニルアミノ) - 2, 4-ビス (フェニルアミノ) ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス (メチルアミノ) ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス (フェニルアミノ) ベンゼンなどの $R^7$ 、 $R^8$ が共にモノ置換アミノ基であるカルバミン酸エステル誘導体; 1, 4-

ビス（メトキシカルボニルアミノ）-2, 5-ジメトキシカルボニルオキシベンゼン、1, 5-ビス（メトキシカルボニルアミノ）-2, 4-ジメトキシカルボニルオキシベンゼンなどのR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>が共に保護基で保護された水酸基であるカルバミン酸エステル誘導体；1, 4-ビス（メトキシカルボニルアミノ）-2, 5-ジメトキシカルボニルチオベンゼン、1, 5-ビス（メトキシカルボニルアミノ）-2, 4-ジメトキシカルボニルチオベンゼンなどのR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>が共に保護基で保護されたメルカプト基であるカルバミン酸エステル誘導体が含まれる。

#### 【0066】

前記(D) R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>の少なくとも一つがモノ置換アミノ基である化合物の代表的な例としては、式(2)におけるR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、が共にモノ置換アミノ基であって、1, 4-ジアミノ-2, 5-ビス（メチルアミノ）ベンゼン、1, 5-ジアミノ-2, 4-ビス（メチルアミノ）ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ビス（フェニルアミノ）ベンゼン、1, 5-ジアミノ-2, 4-ビス（フェニルアミノ）ベンゼンなどのR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>が共にアミノ基である化合物などが挙げられる。

#### 【0067】

前記式(2)で表される芳香族ポリアミンには、上記の他に、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成した化合物が含まれる。このような芳香族ポリアミンとしては、例えば、分子内のアミノ基が前記複数のアミノ基を同時に保護しうる保護基（多官能保護基）で保護された化合物などが挙げられる。このような化合物の代表的な例としては、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼンが2つのオキサリル基で保護された化合物〔式(2)において、環Zがベンゼン環であって、R<sup>5</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>6</sup>とR<sup>8</sup>がそれぞれオキサリル基で保護されたアミノ基である化合物〕、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼンが2つのブタン-2, 3-ジイリデン基で保護された化合物〔式(2)において、環Zがベンゼン環であって、R<sup>5</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>6</sup>とR<sup>8</sup>がそれぞれブタン-2, 3-ジイリデン基で保護されたアミノ基である化合物〕などが挙げられる。

#### 【0068】

式(2a)で表される芳香族ポリアミンの代表的な例としては、1, 2, 4,



5-テトラアミノベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシベンゼン、1, 5-ジアミノ-2, 4-ジヒドロキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジメルカプトベンゼン、1, 5-ジアミノ-2, 4-ジメルカプトベンゼンなどが挙げられる。

#### 【0069】

これらの芳香族ポリアミン、芳香族ポリアミン誘導体は、それぞれ、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0070】

前記式(2)又は(2a)で表される芳香族ポリアミン及びその誘導体は、公知乃至慣用の方法により、又は公知の有機反応を利用することにより調製することができる。

#### 【0071】

例えば、芳香族ポリアミンのアミド誘導体の調製法としては、公知のアミンに保護基を導入する方法、例えば、新実験化学講座14有機化合物の合成と反応II(丸善株式会社)や、「Protective groups in organic synthesis (John Wiley & Sons, Inc.)」などに記載されている、アミン類を原料とした一般的なカルボン酸アミド類の合成法を利用する方法などが挙げられる。例えば、芳香族アミンのカルボン酸アミド誘導体の調製法としては、芳香族ポリアミンと、(I)カルボン酸との反応、(II)カルボン酸無水物との反応、(III)カルボン酸ハライドとの反応などを利用する方法が挙げられる。

#### 【0072】

前記(I)芳香族ポリアミンとカルボン酸との反応を用いた調製法としては、例えば、芳香族ポリアミンと対応するカルボン酸を室温または加熱下で脱水することで、目的のカルボン酸アミドを得ることができる。脱水方法としては、例えば、トルエンなどの溶媒を用いDean-Stark水分離器により分離する方法、ソックスレー抽出器に無水硫酸マグネシウムやモレキュラーシーブなどの乾燥剤を入れて溶媒を還流させて脱水する方法などが挙げられ、また、反応系中にジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)などの脱水剤を共存させて脱水する方法を用いることもできる。

## 【0073】

前記 (II) 芳香族ポリアミンとカルボン酸無水物との反応を用いた調製法としては、例えば、芳香族ポリアミンと対応するカルボン酸無水物を室温または加熱下で反応させて、目的のカルボン酸アミドを得ることができる。反応系中には触媒を用いても良い。酸触媒としては硫酸、塩酸などの無機酸；酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機酸；フッ化ホウ素—エーテル錯体などのルイス酸、酸性イオン交換樹脂などの樹脂などを使用できる。塩基触媒としては、例えば、ピリジン、トリエチルアミン、N, N-ビス（メチルアミノ）ピリジンなどが使用できる。

## 【0074】

前記 (III) 芳香族ポリアミンとカルボン酸ハライドとの反応を用いた調製法としては、例えば、芳香族ポリアミンと対応するカルボン酸ハライドを室温または加熱下で反応させて、目的のカルボン酸アミドを得ることができる。反応系中にはピリジンやトリエチルアミンなどの塩基を共存させて、もしくは原料アミンを過剰に用いることで、発生するハロゲン化水素をトラップしても良い。また、アミン類として、アミンを予めアルキルリチウムなどと反応させて得られたリチウムアミドを用いても良い。アミンとアルカリ水溶液の混合物に酸ハライドを滴下する Schotten-Baumann 法や、有機溶媒と水の 2 層系で反応させても良い。

## 【0075】

芳香族ポリアミンのイミン誘導体の調製法としては、新実験化学講座 14 有機化合物の合成と反応 III（丸善株式会社）」や、「Protective groups in organic synthesis (John Wiley & Sons, Inc.)」などに記載されている、アミン類を原料とした一般的なイミノ化反応を利用する方法が挙げられる。具体的には、例えば、芳香族ポリアミンと対応するケトンまたはアルデヒドを室温または加熱下で脱水することで、目的のイミン系芳香族ポリアミンを得ることができる。反応系中には酸触媒を用いても良い。酸触媒としては、前記 (II) の反応に用いる触媒として例示のものを、脱水方法としては、前記 (I) の反応に記載の方法を用いることができる。

## 【0076】

## [その他の成分]

本発明の絶縁膜形成材料には、上記以外の他の成分を含んでいてもよく、例えば、重合反応を促進するための触媒を添加してもよい。触媒の代表的な例としては、硫酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒が挙げられる。触媒の使用量は、上記モノマー成分（アダマンタンポリカルボン酸と芳香族ポリアミン）の総量に対して、例えば0～10モル%、好ましくは0～5モル%程度である。また、本発明の絶縁膜形成材料には、溶液の粘性を高めるための増粘剤を添加してもよい。増粘剤の代表的な例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのアルキレングリコール類やポリアルキレングリコール類などが挙げられる。増粘剤の使用量は、絶縁膜形成材料（塗布液）の総量に対して、例えば0～20重量%、好ましくは0～10重量%程度である。さらに、本発明の絶縁膜形成材料には、重合後の分子量を調整するためのモノカルボン酸類、及び／又は重合後の架橋度を調整するためのジカルボン酸類を添加してもよい。モノカルボン酸類の代表的な例としては、アダマンタンカルボン酸、安息香酸などのモノカルボン酸；アダマンタンカルボン酸ジメチルエステル、安息香酸メチルエステルなどのモノカルボン酸誘導体などが挙げられ、ジカルボン酸類の代表的な例としては、アダマンタンジカルボン酸、テレフタル酸などのジカルボン酸；アダマンタンジカルボン酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジメチルエステルなどのジカルボン酸誘導体などが挙げられる。モノカルボン酸類の使用量は、アダマンタンポリカルボン酸に対して、例えば0～10モル%、好ましくは0～5モル%程度であり、ジカルボン酸類の使用量は、アダマンタンポリカルボン酸に対して、例えば0～100モル%、好ましくは0～50モル%程度である。

## 【0077】

本発明の絶縁膜形成材料には、形成される絶縁被膜の基盤密着性を高めるための密着促進剤を添加してもよい。密着促進剤の代表的な例としては、トリメトキシビニルシラン、ヘキサメチルジシラザン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、アルミニウムモノエチルアセトアセテートジイソsプロピレートなどが挙

げられる。密着促進剤の使用量は、上記モノマー成分の総量に対して、例えば0～10重量%、好ましくは0～5重量%程度である。

#### 【0078】

##### [溶媒]

本発明における溶媒としては、アダマンタンポリカルボン酸類と芳香族ポリアミン類との環形成反応を阻害するものでなければ特に限定されない。このような溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素（ヘキサン、ヘプタン、オクタンなど）、脂環式炭化水素（シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレンなど）、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素など）、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールなど）、エーテル類〔ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）など〕、エステル類〔ギ酸エステル、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、安息香酸エステル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）など〕、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなど）、カルボン酸類（ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸など）、非プロトン性極性溶媒（アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類）などが挙げられる。これらの溶媒は単独で若しくは2種類以上を混合して使用してもよい。

#### 【0079】

##### [絶縁膜形成材料]

本発明の絶縁膜形成材料を構成する重合性組成物の調製法は、前記アダマンタンポリカルボン酸類と芳香族ポリアミン類（モノマー成分）とを溶媒に完全に溶解しうる方法であれば特に限定されず、例えば、モノマー成分、溶媒、その他の成分からなる混合物を攪拌又は静置することにより行われる。アダマンタンポリ

カルボン酸類と芳香族ポリアミン類の混合比は、形成する絶縁膜の機能に影響しない限り、使用する溶媒に対する溶解度に応じて任意の比率で使用できる。好ましい混合比は、アダマンタンポリカルボン酸類／芳香族ポリアミン類（モル比）＝10／90～60／40、より好ましくは20／80～50／50程度である。

#### 【0080】

アダマンタンポリカルボン酸類と芳香族ポリアミン類とを合計した量（モノマー総量）の溶媒に対する濃度は、使用する溶媒に対する溶解度に応じて任意に選択され、全モノマー濃度として、例えば5～70重量%、好ましくは10～60重量%程度である。本発明の絶縁膜形成材料は、モノマー成分として用いるアダマンタンポリカルボン酸及び芳香族ポリアミン類の少なくとも一方を誘導化した化合物を用いるため、溶媒への溶解度の向上により高濃度のモノマー成分を溶解することができる。高濃度のモノマー成分を溶解した絶縁膜形成材料により形成される絶縁膜は、膜厚を大きくすることができるため優れた電気的特性を示し、種々の半導体製造プロセスに対応した膜厚を有する絶縁膜を形成することができる。

#### 【0081】

溶解は、芳香族ポリアミン類が酸化されない限度において、例えば空気雰囲気下で行われ、好ましくは窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。溶解させる温度は、特に限定されず、モノマーの溶解性や溶媒の沸点に応じて加熱してもよく、例えば0～200℃、好ましくは10～150℃程度である。

#### 【0082】

なお、絶縁膜形成材料としては、高い架橋度により高耐熱性を発揮しうる絶縁膜が得られるため、アダマンタンポリカルボン酸類と芳香族ポリアミン類との重縮合生成物（ポリベンズアゾール）を利用することが考えられる。しかし、このようなポリベンズアゾールは、高い架橋性を有するため溶媒への溶解性が低く、塗布により薄膜を形成するための絶縁膜形成材料に用いることは困難であった。これに対し、本発明の絶縁膜形成材料は、上記溶媒にモノマー成分が完全に溶解されているため、そのまま塗布液として基材上に塗布した後に重合させて、高架

橋型ポリベンズアゾールからなる絶縁膜を容易に形成することができる。

#### 【0083】

本発明の絶縁膜は、上記アダマンタンカルボン酸類と芳香族ポリアミン類とから形成されるポリマーにより構成される。絶縁膜は、例えば、重合性組成物からなる絶縁膜形成材料を基材上に塗布した後、加熱して重合反応させることにより形成される。前記基材としては、例えば、シリコンウェハー、金属基板、セラミック基板などが挙げられる。塗布方法としては、特に限定されず、スピンコート法、ディップコート法、スプレー法などの慣用の方法を用いることができる。

#### 【0084】

加熱温度は、用いる重合性成分が重合する温度であれば特に制限されないが、例えば100～500℃、好ましくは150～450℃程度であり、一定温度又は段階的温度勾配が付されてもよい。加熱は、形成される薄膜の性能に影響がない限り、例えば空気雰囲気下で行われてもよく、好ましくは不活性ガス（窒素、アルゴンなど）雰囲気下、又は真空雰囲気下で行われる。

#### 【0085】

加熱により、絶縁膜形成材料に含まれるアダマンタンポリカルボン酸類と芳香族ポリアミン類とが、通常、カルボキシル基の保護基及び／又はアミノ基の保護基の脱離を伴って重縮合し、重合生成物としてアダマンタン骨格含有ポリベンズアゾール類（イミダゾール、オキサゾール、チアゾール類）等が形成される。

#### 【0086】

本発明の絶縁膜は、絶縁膜形成材料から形成された重合体に含まれるアダマンタン環、芳香環、及びアゾール環又は6員の含窒素環（重縮合部分に形成される環）を主な構成単位として含んでいる。このため、本発明の絶縁膜は、例えば、3つの官能基を有するアダマンタンポリカルボン酸を用いることにより、3次元構造を有するアダマンタン化合物と2次元構造を有する芳香族ポリアミンとが結合して、アダマンタン骨格を頂点（架橋点）として3方向に架橋した構造（3つの六角形が互いに2頂点又は2辺を共有してなるユニット）を有する高架橋型高分子膜が形成される。また、4つの官能基を有するアダマンタンポリカルボン酸を用いることにより、アダマンタン骨格を頂点（架橋点）として4方向に架橋し

た構造（3つの六角形が互いに2辺を共有してなるユニット）を有する網目状の高分子膜を形成することができる。このように、本発明の絶縁膜は、内部に多数の分子レベルの空孔を均一に分散して有するため優れた比誘電率を有することができる。

#### 【0087】

加熱により形成された絶縁膜の膜厚は、例えば50 nm以上（50～2000 nm程度）、好ましくは100 nm以上（100～2000 nm程度）、より好ましくは300 nm以上（300～2000 nm程度）である。本発明の絶縁形成材料によれば、モノマー濃度の高い塗布液を得ることができるため、ポリベンズアゾール類からなる絶縁膜であっても上記のような膜厚を実現することができる。50 nm未満では、リーク電流が発生するなどの電気的特性に悪影響を及ぼしたり、半導体製造工程における化学的機械研磨（CMP）による膜の平坦化が困難となるなどの問題が生じやすいため、特に層間絶縁膜用途としては適さない。

#### 【0088】

本発明の絶縁膜は、低誘電率且つ高耐熱性を示すため、例えば、半導体装置等の電子材料部品における絶縁被膜として使用することができ、特に層間絶縁膜として有用である。

#### 【0089】

##### 【発明の効果】

本発明の絶縁膜形成材料によれば、少なくとも一つのモノマー成分を誘導化して用いるため、溶媒への溶解性を著しく向上することができ、アダマントン骨格含有高架橋ポリベンズアゾールからなる絶縁膜を十分な膜厚で形成することができる。また、モノマーを誘導体化して用いることにより、種々の溶媒への溶解性を高めることができるため、多様な半導体製造プロセスに応じた広範囲の膜厚を有するポリベンズアゾール膜を提供することが可能になる。このような絶縁膜形成材料を用いて形成された絶縁膜は、高い耐熱性と低い誘電率を発揮することができる。

#### 【0090】

## 【実施例】

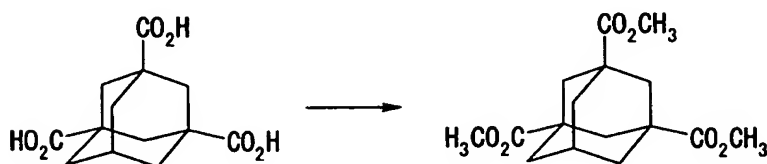
以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、赤外線吸収スペクトルデータにおける「s」、「m」、「w」は、各記号の前に記された波長の吸収強度を示し、それぞれ「強い」、「中程度」、「弱い」吸収があったことを意味している。高分子膜の膜厚は、エリプソメーターを用いて測定した。

## 【0091】

## 合成例 1

1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリメチルエステルの合成

## 【化28】



攪拌機、冷却管、温度計を備えた200mlフラスコに、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸26.8g (100mmol)、メタノール100ml、硫酸0.49g (5mmol)を加え、窒素雰囲気下にて3時間加熱還流させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下メタノールを除去し、反応混合物を酢酸エチルに溶解して得られた溶液を、10%炭酸ナトリウム水溶液、水で洗浄し、残存の酸成分を除去した。得られた酢酸エチル溶液から、減圧下酢酸エチルを除去して、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリメチルエステル27.3g (88mmol)を得た(収率88%)。

## [NMRスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.84 (m, 6H), 2.01 (m, 6H), 2.30 (m, 1H), 3.65 (m, 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 27.86, 37.06, 39.11, 41.28, 51.91, 176.40

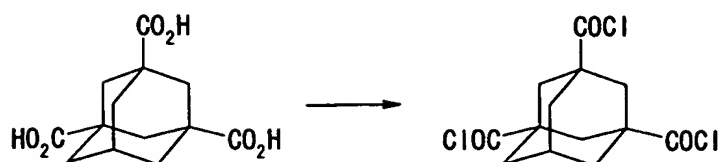
## 【0092】

## 合成例 2



## 1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリクロライドの合成

【化29】



攪拌機、冷却管、温度計、酸性ガストラップを備えた200 mL フラスコに、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸26.8 g (100 mmol)、塩化チオニル59.5 g (500 mmol)を加え攪拌し、これにジメチルホルムアミド (DMF) 0.37 g (5 mmol)を室温にて滴下した。これを窒素雰囲気下ゆっくりと加熱して70℃で3時間攪拌し、室温まで冷却した後、減圧下で残存の塩化チオニルとDMFを除去することで、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリクロライド31.4 g (97 mmol)を得た(収率97%)。

[NMRスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 1.74 (m, 6H), 1.95 (m, 6H), 2.33 (m, 1H)

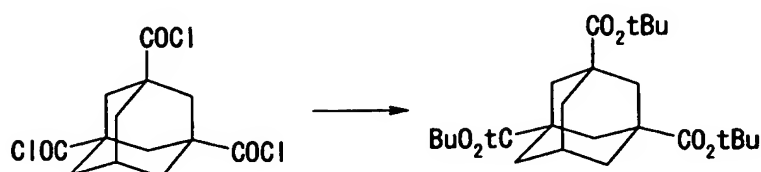
$^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 27.70, 36.52, 39.89, 51.21, 178.63

【0093】

## 合成例3

1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリtert-ブチルエステルの合成

【化30】



攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた500 mL フラスコに、tert-ブトキシナトリウム32.6 g (340 mmol)、トルエン140 mLを加え、窒

素雰囲気下にて氷冷下攪拌しながら、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリクロライド 31.4 g (97 mmol) のトルエン溶液 190 ml を1時間かけて滴下した。これを室温まで昇温しさらに1時間攪拌したものを、水洗浄し、減圧下溶媒を除去した。これにメタノールを加え氷冷下攪拌しながら水を加えることで、目的物の結晶が析出した。これをヌッチェにてろ過し、ろ物を蒸留水とメタノールの混合溶液でリンスし、乾燥させることで、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリ tert-ブチルエステル 38.1 g (87 mmol) を得た (収率 90%)。

[NMR スペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 1.43 (s, 27H), 1.85 (m, 6H), 2.03 (m, 6H), 2.31 (m, 1H)

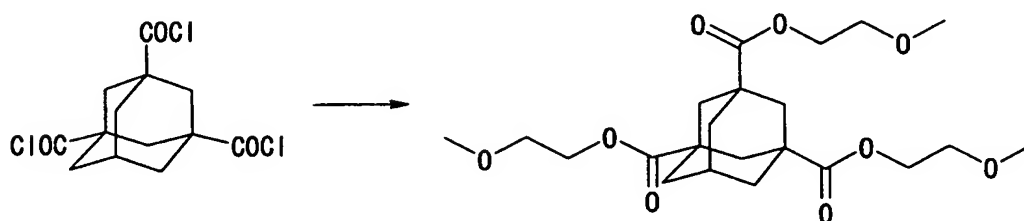
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 27.90, 28.02, 37.11, 39.16, 41.32, 79.73, 176.44

【0094】

#### 合成例 4

1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリス (メトキシエチル) エステルの合成

【化 31】



攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた 500 ml フラスコに、2-メトキシエタノール 36.9 g (485 mmol)、ピリジン 38.4 g (485 mmol)、トルエン 140 ml を加え、窒素雰囲気下にて氷冷下攪拌しながら、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリクロライド 31.4 g (97 mmol) のトルエン溶液 190 ml を1時間かけて滴下した。これを室温まで昇温しさらに1時間攪拌したものを、水、1 N 塩酸水溶液、10% 炭酸ナトリウム水溶液に

て洗浄し、減圧下溶媒を除去することで、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリス(メトキシエチル)エステル 38.5 g (87 mmol) を得た(収率 90%)。

[NMR スペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.86 (m, 6H), 2.05 (m, 6H), 2.30 (m, 1H), 3.38 (s, 9H), 3.59 (m, 6H), 4.23 (m, 6H)

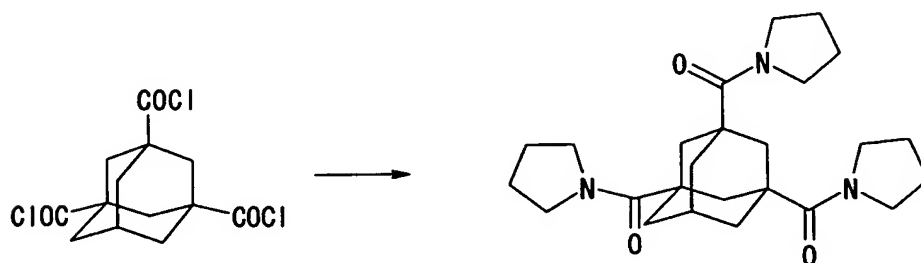
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 27.84, 36.97, 38.93, 41.33, 58.97, 63.64, 70.39, 175.90

【0095】

合成例 5

1, 3, 5-トリス(1-ピロリジニルカルボニル)アダマンタンの合成

【化 32】



攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた 500 ml フラスコに、ピロリジン 34.5 g (485 mmol)、ピリジン 38.4 g (485 mmol)、塩化メチレン 140 ml を加え、窒素雰囲気下にて氷冷下攪拌しながら、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリクロライド 31.4 g (97 mmol) の塩化メチレン溶液 190 ml を 1 時間かけて滴下した。これを室温まで昇温しさらに 1 時間攪拌したものを、水、1 N 塩酸水溶液、10% 炭酸ナトリウム水溶液にて洗浄し、減圧下溶媒を除去することで、1, 3, 5-トリス(1-ピロリジニルカルボニル)アダマンタン 37.2 g (87 mmol) を得た(収率 90%)。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ):

2900, 1620, 1450, 1370, 1160, 1050

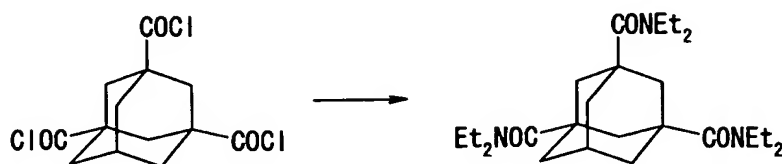
MS: 428 (M+H)

## 【0096】

## 合成例 6

1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸N, N-ジエチルアミド [1, 3, 5-トリス (N, N-ジエチルカルバモイル) アダマンタン] の合成

## 【化33】



攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた500mlフラスコに、ジエチルアミン35.5g (485mmol)、ピリジン38.4g (485mmol)、塩化メチレン140mlを加え、窒素雰囲気下にて氷冷下攪拌しながら、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリクロライド31.4g (97mmol)の塩化メチレン溶液190mlを1時間かけて滴下した。これを室温まで昇温しさらに1時間攪拌したものを、水、1N塩酸水溶液、10%炭酸ナトリウム水溶液にて洗浄し、減圧下溶媒を除去することで、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸N, N-ジエチルアミド35.8g (82mmol)を得た(収率85%)

。

赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>) :

2900, 1620, 1450, 1370, 1160, 1050

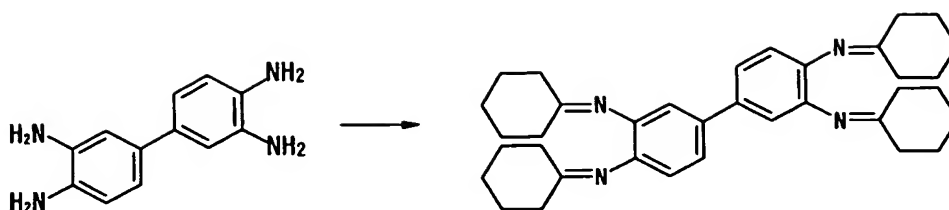
MS: 434 (M+H)

## 【0097】

## 合成例 7

3, 3'-ジアミノベンジジンテトラシクロヘキサノイミン [N, N', N'', N'''-テトラシクロヘキシリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] の合成

## 【化 3 4】



攪拌機、冷却管、温度計を備えた 200 ml フラスコに、3, 3'-ジアミノベンジジン 21.4 g (100 mmol) とシクロヘキサノン 100 ml を加え、窒素雰囲気下にて 60℃ で 2 時間加熱攪拌させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下シクロヘキサノン除去したものを、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、目的の 3, 3'-ジアミノベンジジンテトラシクロヘキサノイミン [N, N', N'', N'''-テトラシクロヘキシリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] 48.1 g (90 mmol) を得た (収率 90%)。

赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>) :

1636 (C=N)

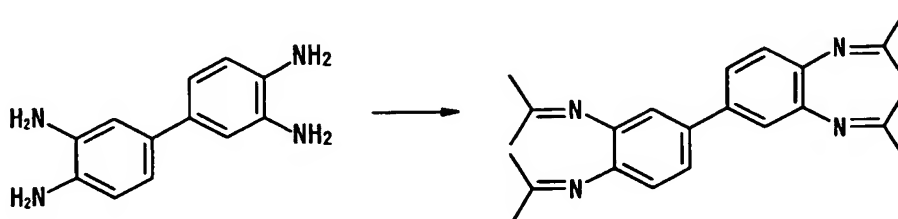
MS : 535 (M+H), 491, 453

## 【0098】

## 合成例 8

3, 3'-ジアミノベンジジンテトライソプロパノイミン [N, N', N'', N'''-テトライソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] の合成

## 【化 3 5】



脱水剤としてモレキュラーシーブス 4 A を加えたソックスレー抽出器、攪拌機、冷却管、温度計を備えた 200 ml フラスコに、3, 3'-ジアミノベンジジン 21.4 g (100 mmol) とアセトン 100 ml、p-トルエンスルホン酸

・ 1水和物 0.95 g (5 mmol) を加え、窒素雰囲気下にて3時間加熱還流させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下アセトン除去したものに酢酸エチルを加え、水、10%炭酸ナトリウム水溶液にて洗浄することで残存の酸成分を除去した。この溶液から、減圧下酢酸エチルを除去した後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、目的の3, 3'-ジアミノベンジジンテトライソプロパノイミン [N, N', N'', N'''-テトライソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] 28.5 g (76 mmol) を得た (収率 76%)。

赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>) :

1627 (C=N)

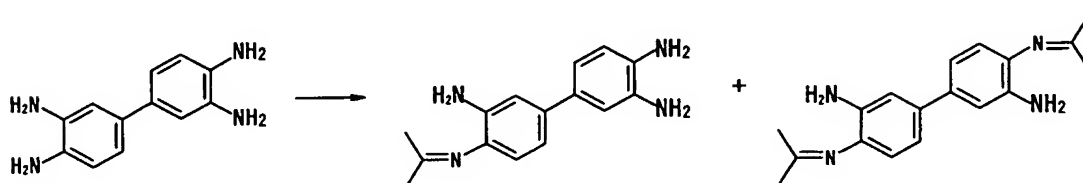
MS: 375 (M+H), 359, 333, 324

【0099】

#### 合成例 9

3, 3'-ジアミノベンジジンモノイソプロパノイミン [N'-イソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] 及び3, 3'-ジアミノベンジジンジイソプロパノイミン [N', N'''-ジイソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] の合成

【化36】



脱水剤としてモレキュラシーブス 4A を加えたソックスレー抽出器、攪拌機、冷却管、温度計を備えた 200 ml フラスコに、3, 3'-ジアミノベンジジン 21.4 g (100 mmol) とアセトン 100 ml、酢酸 3.0 g (50 mmol) を加え、窒素雰囲気下にて3時間加熱還流させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下アセトン除去したものを、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、3, 3'-ジアミノベンジジンモノイソプロパノイミン [N'-イソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] 16.5

g (65 mmol) と、3, 3'-ジアミノベンジジンジイソプロパノイミン [N', N''-ジイソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] 4.7 g (16 mmol) を得た。

[3, 3'-ジアミノベンジジンモノイソプロパノイミンのスペクトルデータ]

赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>) :

1628 (C=N)

MS: 255 (M+H), 238, 198

[3, 3'-ジアミノベンジジンジイソプロパノイミンのスペクトルデータ]

赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>) :

1627 (C=N)

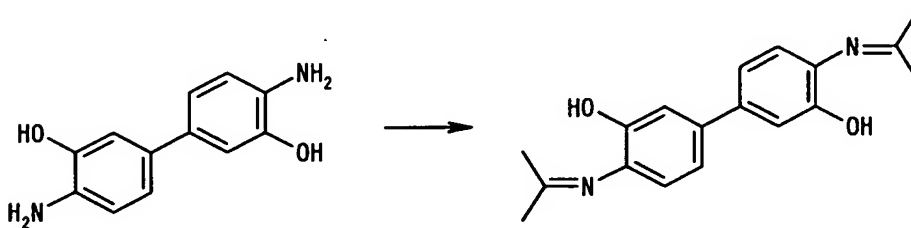
MS: 295 (M+H), 278, 238

【0100】

合成例 10

3, 3'-ジヒドロキシベンジジンジイソプロパノイミン [N, N'-ジイソプロピリデン-3, 3'-ジヒドロキシベンジジン] の合成

【化37】



脱水剤としてモレキュラシーブス 4A を加えたソックスレー抽出器、攪拌機、冷却管、温度計を備えた 200 ml フラスコに、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン 21.6 g (100 mmol) とアセトン 100 ml、p-トルエンスルホン酸・1水和物 0.95 g (5 mmol) を加え、窒素雰囲気下にて 3 時間加熱還流させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下アセトンを除去したものを、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、目的の 3, 3'-ジヒドロキシベンジジンジイソプロパノイミン [N, N'-ジイソプロピリデン-3, 3'

、ージヒドロキシベンジジン] 21.3 g (72 mmol) を得た (収率 72%)。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) :

1628 ( $\text{C}=\text{N}$ )

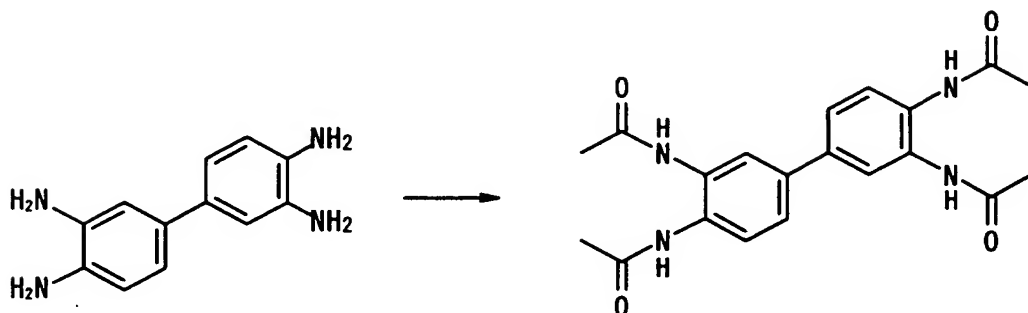
MS: 297 ( $\text{M}+\text{H}$ ), 279, 240

【0101】

合成例 11

3, 3'-ジアミノベンジジントトラアセチルアミドの合成

【化 38】



攪拌機、温度計、冷却管を備えた 500 ml フラスコに、3, 3'-アミノベンジジン 21.4 g (100 mmol)、無水酢酸 102.1 g (1 mol)、酢酸 100 ml を加え、これを窒素雰囲気下にて 5 時間 100 °C で加熱攪拌させた。これを室温まで冷却し、減圧下酢酸を除去したものを酢酸エチルに溶解させ、水、10% 炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、減圧下で酢酸エチルを除去した。これをシリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、目的の 3, 3'-ジアミノベンジジントトラアセチルアミド 31.4 g (82 mmol) を得た (収率 82%)。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) :

1665, 1538, 2394 (いずれもアミド基)

MS: 383 ( $\text{M}+\text{H}$ ), 341, 43

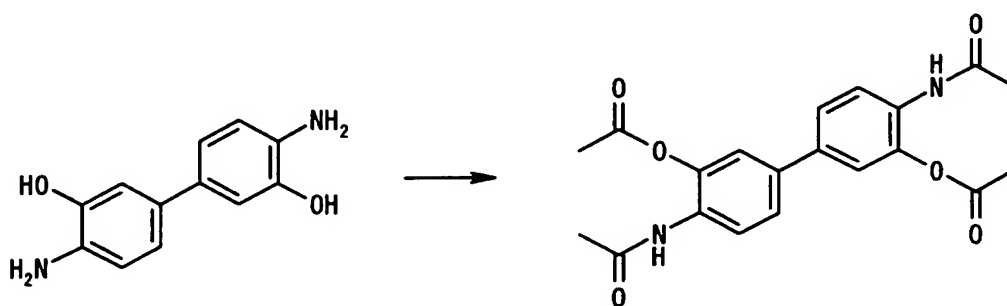
【0102】

合成例 12

3, 3'-ジアセトキシベンジジンジアセチルアミドの合成



## 【化 39】



攪拌機、温度計、冷却管を備えた500mlフラスコに、3,3'-ジヒドロキシベンジジン21.6g(100mmol)、無水酢酸102.1g(1mol)、酢酸100mlを加え、これを窒素雰囲気下にて5時間100℃で加熱攪拌させた。これを室温まで冷却し、減圧下酢酸を除去したものを酢酸エチルに溶解させ、水、10%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、減圧下で酢酸エチルを除去した。これをシリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、目的の3,3'-ジアセトキシベンジジンジアセチルアミド32.7g(85mmol)を得た(収率85%)。

赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>) :

1694 (エステル基), 1663 (アミド基), 1530 (アミド基)

MS: 385 (M+H), 343, 43

## 【0103】

## 実施例1

合成例1で得られた1,3,5-アダマンタントリカルボン酸トリメチルエステル2.48g(8mmol)と合成例7で得られた3,3'-ジアミノベンジジンテトラシクロヘキサノイミン [N, N', N'', N'''-テトラシクロヘキシリデン-3,4,3',4'-ビフェニルテトラアミン] 6.42g(12mmol)を、窒素雰囲気下、室温にてメシチレン100gに溶解させて、モノマー濃度8.2重量%の塗布液を調製した。この塗布液を細孔径0.1ミクロンのフィルターを通した後、8インチのシリコンウェハ上にスピンコートした。これを窒素雰囲気下、300℃で30分間加熱した後、さらに400℃で30分間加熱して膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを

測定したところ、図1に示される赤外線吸収スペクトルデータにより、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は300 nmであった。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) :

805 (m), 1280 (m), 1403 (m), 1450 (s), 1522 (w), 1625 (w), 2857 (s), 2928 (s), 3419 (w)

【0104】

#### 比較例1

実施例1において、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリメチルエステルの代わりに1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸を、N, N', N'', N'''-テトラシクロヘキシリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミンの代わりに3, 3'-ジアミノベンジジンと、それぞれ実施例1と同量使用したところ、溶媒（メシチレン）への溶解度が低かった。そのため、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸を0.54 g (2 mmol) 用い、3, 3'-ジアミノベンジジンを0.64 g (3 mmol) 用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、モノマー濃度1.2重量%の塗布液を調整した。この塗布液を用い、実施例1と同様の操作を行って得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は20 nm未満であった。

【0105】

#### 実施例2

1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸テトラメチルエステル4.42 g (12 mmol) と合成例7で得られた3, 3'-ジアミノベンジジンテトラシクロヘキサノイミン [N, N', N'', N'''-テトラシクロヘキシリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] 12.83 g (24 mmol) を、窒素雰囲気下、室温にてメチルイソブチルケトン (MIBK) 100 g に溶解させて、モノマー濃度14.7重量%の塗布液を調製した。この塗布液を細孔径0.1ミクロンのフィルターを通した後、8インチのシリコンウェハ上にスピンコートした。これを窒素雰囲気下、300℃で30分間加熱した後、さ

らに 400℃で 30 分間加熱して膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は 400 nm であった。

#### 【0106】

##### 比較例 2

実施例 2 において、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸テトラメチルエステル代わりに 1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸を、N, N', N'', N'''-テトラシクロヘキシリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミンの代わりに 3, 3'-ジアミノベンジジンを、それぞれ実施例 2 と同量使用したところ、溶媒（メチルイソブチルケトン：MIBK）への溶解度が低かった。そのため、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸を 0.62 g (2 mmol) 用い、3, 3'-ジアミノベンジジンを 0.86 g (4 mmol) 用いた以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、モノマー濃度 1.5 重量%の塗布液を調製した。この塗布液を用い、実施例 2 と同様の操作を行って得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は 20 nm 未満であった。

#### 【0107】

##### 実施例 3

1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸 4.29 g (16 mmol) と合成例 8 で得られた 3, 3'-ジアミノベンジジントライソプロパノイミン [N, N', N'', N'''-テトライソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] 8.99 g (24 mmol) を、窒素雰囲気下、室温にてジオキサン 100 g に溶解させて、モノマー濃度 11.7 重量%の塗布液を調製した。この塗布液を細孔径 0.1 ミクロンのフィルターを通した後、8 インチのシリコンウェハ上にスピンコートした。これを窒素雰囲気下、300℃で 30 分間加熱した後、さらに 400℃で 30 分間加熱して膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は 360 nm

mであった。

#### 【0108】

##### 実施例 4

実施例 3 において、芳香族ポリアミン誘導体として、N, N', N'', N' ''-テトライソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミンの代わりに合成例 9 で得られた 3, 3'-ジアミノベンジジンモノイソプロパノイミン [N'-イソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] 4.88 g (19.2 mmol) 及び 3, 3'-ジアミノベンジジンジイソプロパノイミン [N', N' ''-ジイソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] 1.41 g (4.8 mmol) を用いた以外は、実施例 3 と同様の操作を行い、モノマー濃度 9.6 重量%の塗布液を調製した。この塗布液を用い、実施例 3 と同様の操作を行って得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は 300 nm であった。

#### 【0109】

##### 実施例 5

実施例 3 において、芳香族ポリアミン誘導体として、N, N', N'', N' ''-テトライソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミンの代わりに合成例 11 で得られた 3, 3'-ジアミノベンジジンテトラアセチルアミド 9.18 g (24 mmol) を用いた以外は、実施例 3 と同様の操作を行い、モノマー濃度 11.9 重量%の塗布液を調製した。この塗布液を用い、実施例 3 と同様の操作を行って架橋ポリベンズイミダゾール膜を形成した。得られた膜の膜厚は 360 nm であった。

#### 【0110】

##### 比較例 3

実施例 3 において、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸、及び N, N', N'', N' ''-テトライソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミンの代わりに 3, 3'-ジアミノベンジジンを、それぞれ実施例 3 と同量使用したところ、溶媒（ジオキサン）への溶解度が低かった。そのため、

1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸を1.07 g (4 mmol) 用い、3, 3'-ジアミノベンジジン(3,3'-diaminobenzidine)を1.29 g (6 mmol) 用いた以外は、実施例3と同様の操作を行い、モノマー濃度2.3重量%の塗布液を調製した。この塗布液を用い、実施例3と同様の操作を行って得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は20 nm未満であった。

#### 【0111】

##### 実施例6

1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸3.76 g (14 mmol) と合成例12で得られた3, 3'-ジアセトキシベンジジンジアセチルアミド8.07 g (21 mmol) を、窒素雰囲気下、室温にてプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME) 100 gに溶解させて、モノマー濃度10.6重量%の塗布液を調製した。この塗布液を細孔径0.1ミクロンのフィルターを通した後、8インチのシリコンウェハ上にスピコートした。これを窒素雰囲気下、300℃で30分間加熱した後、さらに400℃で30分間加熱して膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズオキサゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は340 nmであった。

#### 【0112】

##### 実施例7

実施例6において、芳香族ポリアミン誘導体として、3, 3'-ジアセトキシベンジジンジアセチルアミドの代わりに合成例10で得られた3, 3'-ジヒドロキシベンジジンジイソプロパノイミン[N, N'-ジイソプロピリデン-3, 3'-ジヒドロキシベンジジン] 6.22 g (21 mmol) を用いた以外は、実施例6と同様の操作を行い、モノマー濃度9.1重量%の塗布液を調製した。この塗布液を用い、実施例6と同様の操作を行って得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズオキサゾール膜を形成した。得られた膜の膜厚は300 nmであった。

#### 【0113】

## 比較例 4

実施例 6 において、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸、及び 3, 3'-ジアセトキシベンジジンジアセチルアミドの代わりに 3, 3'-ジヒドロキシベンジジン 1.30 g (6 mmol) を、それぞれ実施例 6 と同量使用したところ、溶媒（プロピレングリコールモノメチルエーテル：PGME）への溶解度が低かった。そのため、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸を 1.07 g (4 mmol) 用い、3, 3'-ジヒドロキシベンジジンを 1.30 g (6 mmol) 用いた以外は、実施例 6 と同様の操作を行い、モノマー濃度 2.3 重量%の塗布液を調製した。この塗布液を用い、実施例 6 と同様の操作を行って得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズオキサゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は 20 nm 未満であった。

## 【0114】

## 実施例 8

1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸テトラメチルエステル 18.42 g (50 mmol) と 3, 3'-ジアミノベンジジン 21.43 g (100 mmol) を、窒素雰囲気下、室温にてジメチルアセトアミド（DMAC）100 g に溶解させて、モノマー濃度 28.5 重量%の塗布液を調製した。この塗布液を細孔径 0.1 ミクロンのフィルターを通した後、8 インチのシリコンウェハ上にスピコートした。これを窒素雰囲気下、300℃で 30 分間加熱した後、さらに 400℃で 30 分間加熱して膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は 800 nm であった。

## 【0115】

## 実施例 9

実施例 8 において、アダマンタンポリカルボン酸誘導体として、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸テトラメチルエステルの代わりに 1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸テトラ t-ブチルエステル 26.84 g (50 mmol) を用いた以外は、実施例 8 と同様の操作を行い、モノマー濃度 3

2. 6重量%の塗布液を調製した。この塗布液を用い、実施例8と同様の操作を行って得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は900 nmであった。

#### 【0116】

##### 実施例10

実施例8において、アダマンタンポリカルボン酸誘導体として、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸テトラメチルエステルの代わりに1, 3, 5, 7-テトラキス (N, N-ジエチルカルバモイル) アダマンタン26.64 g (50 mmol) を用いた以外は、実施例8と同様の操作を行い、モノマー濃度32.5重量%の塗布液を調製した。この塗布液を用い、実施例8と同様の操作を行って得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は800 nmであった。

#### 【0117】

##### 実施例11

1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸テトラメチルエステル21.47 g (40 mmol) と3, 3'-ジアミノベンジジン17.14 g (80 mmol) を、窒素雰囲気下、室温にてジメチルアセトアミド (DMAC) とテトラヒドロフラン (THF) の混合液 [DMAC : THF = 70 : 30 (重量比)] 100 g に溶解させて、モノマー濃度27.9重量%の塗布液を調製した。この塗布液を細孔径0.1ミクロンのフィルターを通した後、8インチのシリコンウェハ上にスピコートした。これを窒素雰囲気下、300℃で30分間加熱した後、さらに400℃で30分間加熱して膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は750 nmであった。

#### 【0118】

##### 実施例12

1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸テトラメチルエステル 5.37 g (10 mmol) と 1, 5-ジアミノ-2, 4-ビス(フェニルアミノ)ベンゼン 5.81 g (20 mmol) を、窒素雰囲気下、室温にて安息香酸メチル 100 g に溶解させて、モノマー濃度 10.1 重量%の塗布液を調製した。この塗布液を細孔径 0.1 ミクロンのフィルターを通した後、8 インチのシリコンウェハ上にスピンコートした。これを窒素雰囲気下、300℃で30分間加熱した後、さらに400℃で30分間加熱して膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は320 nmであった。

#### 【0119】

##### 比較例 5

攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸 5.37 g (20 mmol)、3, 3'-ジアミノベンジジン 6.43 g (30 mmol)、ポリリン酸 100 g を加え、窒素雰囲気下、200℃で12時間加熱し、攪拌した。冷却後、反応液に水を加え析出した固体を濾過により取り出し、炭酸水素ナトリウム水溶液、水、メタノールを用いて洗浄することにより、ポリベンズイミダゾールを固体として得た。得られたポリベンズイミダゾールの固体を、N-メチルピロリドン(NMP: 溶媒)に溶解させてようと試みたが、溶解せず、スピンコート法による薄膜化が不可能であり、目的の薄膜は得られなかった。

#### 【0120】

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

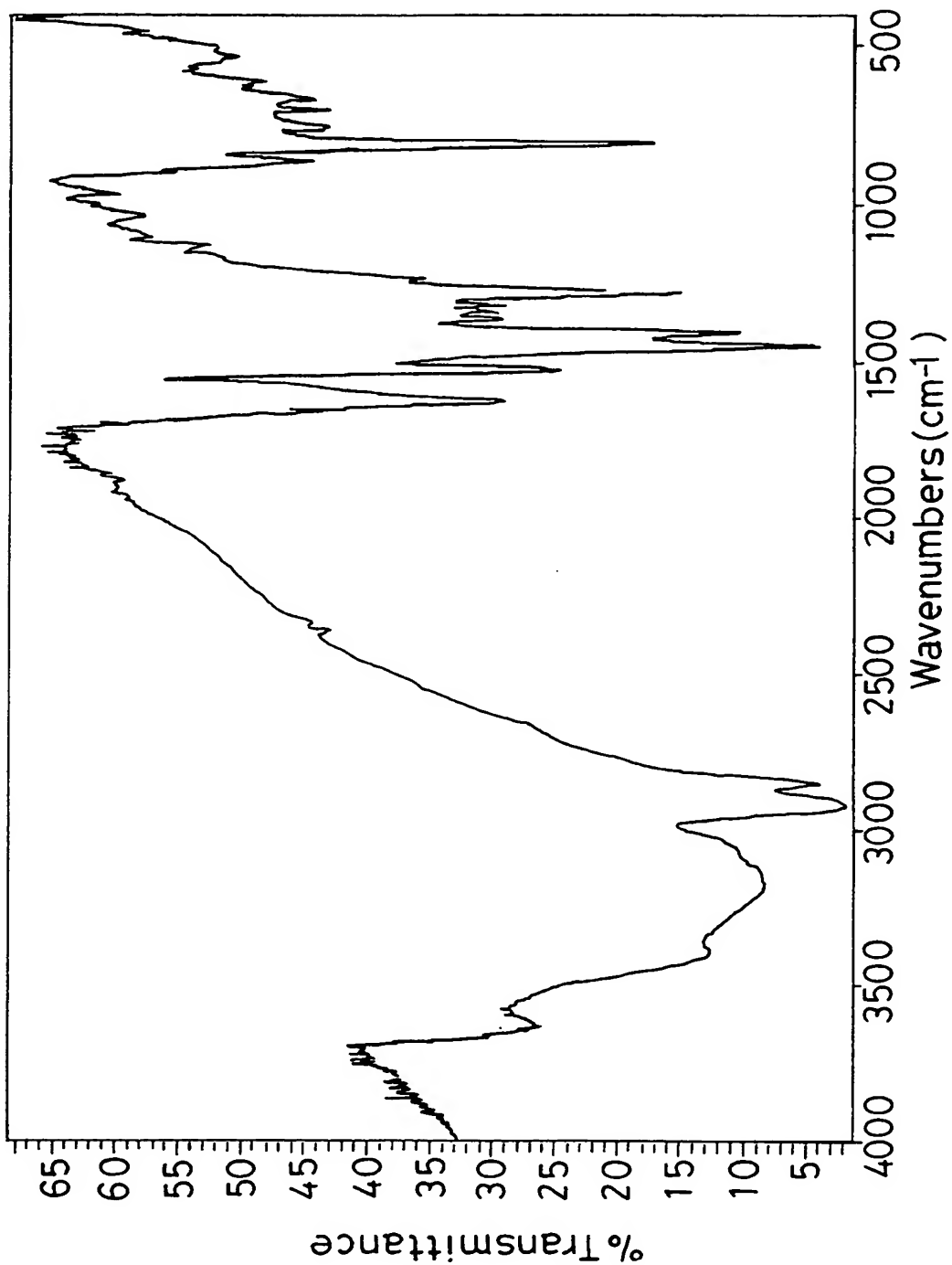
実施例 1 で得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルである。



【書類名】

図面

【図 1】



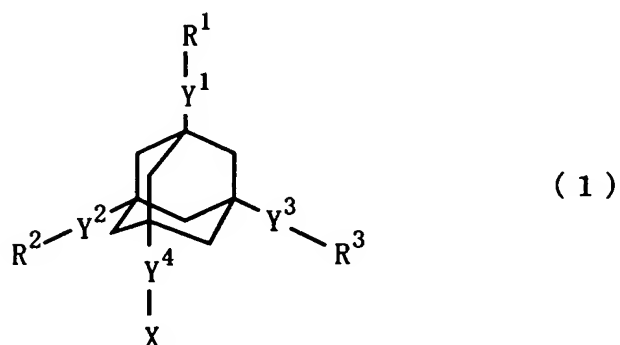
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い架橋度を有するポリベンズアゾール類を構成しうる成分からなり、特に層間絶縁膜用途として必要とされる膜厚を容易に形成しうる絶縁膜形成材料及び該材料から形成される絶縁膜を提供する。

【解決手段】 本発明の絶縁膜形成材料は、有機溶媒に、下記式（1）

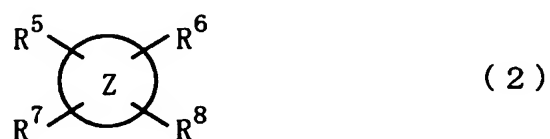
【化1】



（式中、Xは水素原子、炭化水素基、又はR<sup>4</sup>を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基等を示し、Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す）

で表されるアダマンタンポリカルボン酸誘導体と、下記式（2）

【化2】



（式中、環Zは単環または多環の芳香環を示し、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基等を示す）

で表される芳香族ポリアミン誘導体とを溶解して得られる重合性組成物からなることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2003-086165

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002901]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府堺市鉄砲町1番地

氏 名

ダイセル化学工業株式会社